

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-338246

(43)Date of publication of application : 27.11.2002

(51)Int.Cl. C01G 45/00

C01G 49/00

C01G 51/00

H01M 4/02

H01M 10/40

// H01M 4/58

(21)Application number : 2001-062562 (71)Applicant : ISHIHARA SANGYO
KAISHA LTD

(22)Date of filing : 06.03.2001 (72)Inventor : FUKITA TOKUO
KATAOKA KENJI

(30)Priority

Priority number : 2000065298 Priority date : 09.03.2000 Priority country : JP
2001062026 06.03.2001 JP

(54) METHOD FOR MANUFACTURING LITHIUM/MANGANESE
COMPOUND OXIDE AND LITHIUM CELL FORMED USING
LITHIUM/MANGANESE COMPOUND OXIDE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for industrially, economically and advantageously manufacturing a different kind metal element-containing lithium/manganese compound oxide having excellent cycle property and high

charge/discharge capacity suitable for a lithium battery.

SOLUTION: The different kind metal element-containing lithium/manganese compound oxide containing a metal element uniformly and having excellent crystallinity is manufactured by incorporating at least one kind of a metal element selected from the group consisting of Fe, Cr, CO, Ni, Al, Mg, Ca, Zn, V, Nb, Mo, Ti, Zr, Ga and In in a lithium.manganese compound oxide precursor and firing it by heating.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacture method of the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide characterized by carrying out heating baking of the lithium manganese multiple-oxide precursor which made at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of Fe, Cr, Co, nickel, aluminum, Mg, calcium, Zn, V, Nb, Mo, Ti, Zr, Ga, and In contain.

[Claim 2] The lithium manganese multiple-oxide precursor which made this metallic element contain (1) manganic-acid ghost, The process which at least one sort and lithium compound which are chosen from the group which consists of an acid, a manganic acid ghost made to react, and manganic acid are made to react, and obtains a lithium manganese multiple-oxide precursor, (2) The manufacture method of the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide according to claim 1 characterized by being obtained according to the process which makes a lithium manganese multiple-oxide precursor contain this metallic element.

[Claim 3] The manufacture method of the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide according to claim 1 characterized by being obtained according to the process which makes at least one sort chosen from the group which the lithium manganese multiple-oxide precursor which made this metallic element contain becomes from (1) manganic-acid ghost, an acid, the manganic acid ghost made to react, and manganic acid contain this metallic element, and (2) lithium compounds and the process made to react.

[Claim 4] In the 2nd process according to claim 2 under existence of a lithium manganese multiple-oxide precursor (a) by making the compound and (b) basic compound containing at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of Fe, Cr, Co, nickel, aluminum, Mg, calcium, Zn, V, Nb, Mo, Ti, Zr, Ga, and In react The manufacture method of the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide characterized by making this metallic element contain.

[Claim 5] Under the existence of at least a kind chosen from the group which consists of a manganic acid ghost, an acid, a manganic acid ghost made to react, and manganic acid in the 1st process according to claim 3 (a) by making the compound and (b) basic compound containing at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of Fe, Cr, Co, nickel, aluminum, Mg, calcium, Zn, V, Nb, Mo, Ti, Zr, Ga, and In react The manufacture method of the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide characterized by making this metallic element contain.

[Claim 6] The manufacture method of the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide according to claim 4 or 5 characterized by this metallic element containing as at least one sort of an oxide, a hydration oxide, and a hydroxide.

[Claim 7] The manufacture method of the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide according to claim 4 or 5 characterized by a basic compound being a lithium compound.

[Claim 8] The manufacture method of the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide according to claim 2 or 3 characterized by being obtained according to the process from which a manganic acid ghost makes (1) manganese compound and a basic compound react, and obtains a manganese hydroxide, and the process which oxidizes (2) manganese hydroxide.

[Claim 9] Under existence of the process from which a manganic acid ghost makes (1) manganese compound and a basic compound react, and obtains a manganese hydroxide, the process which (2) manganese hydroxide is oxidized and obtains manganic acid ghost seed, and (3) manganic-acid ghost seed The manufacture method of the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide according to claim 2 or 3 characterized by being obtained according to the process which makes it oxidize, making a manganese compound and a basic compound react, and carries out particle growth of the manganic acid ghost seed.

[Claim 10] The manufacture method of the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide according to claim 1 characterized by expressing with atomic-ratio M/Mn and containing a dissimilar-metal element 0.01-0.4 times in a total amount when at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of Fe, Cr, Co, nickel, aluminum, Mg, calcium, Zn, V, Nb, Mo, Ti, Zr, Ga, and In are set to M.

[Claim 11] The manufacture method of the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide according to claim 10 characterized by having a 0.1-50-

micrometer mean particle diameter.

[Claim 12] The lithium cell characterized by using a dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide according to claim 1 as a positive active material.

[Translation done.]

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the lithium cell which comes to use for the positive-electrode material of a lithium cell etc. the useful manufacture method of the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide which is a compound, and the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide obtained by the manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] It excels in a charge-and-discharge cycle property, and a lithium secondary battery is a high voltage, since it is lightweight and small, it has spread quickly in recent years, and the 4V class thing of high electromotive force is called for especially. Although what used the multiple oxide of cobalt or nickel, and a lithium as a positive active material as such a lithium secondary battery is known, cobalt and nickel let the exhaustion of prospective resources be a problem at an expensive price.

[0003] The manganic acid lithium which has the spinel type crystal structure expressed with the chemical formula LiMn_2O_4 which is the multiple oxide of manganese and a lithium is useful as a positive active material of a 4V class lithium secondary battery, and since it is abundant cheaply [the manganese used as a raw material], and in resources, it is promising as what is replaced with a cobalt acid lithium or a nickel acid lithium.

[0004] The manganic acid lithium expressed with the aforementioned chemical formula is a stoichiometric composition, and the lithium cell using this as a positive active material has the geometric capacity of 148 mAh/g. However, since cell capacity will decrease and the life of a positive electrode will also fall if the cycle property under the elevated temperature of 50 degrees C or more is bad and, especially as for such a lithium cell, repeats charge and discharge as a rechargeable battery, the manganic acid lithium excellent in the cycle property is called for.

[0005] Conventionally, in the manganic acid ghost and the lithium compound, it calcinates or mixture and the method of adjusting baking conditions and improving a cycle property so that oxygen may increase are learned so that lithiums may increase in number more than a stoichiometric composition. However, since the reactivity of a manganic acid ghost and a lithium compound is bad, if prolonged baking or mechanical prolonged trituration are not repeated repeatedly and it calcinates at an elevated temperature in order to be hard to become homogeneous composition and to raise reactivity, it will become a manganic acid lithium with many lattice defects from which oxygen was desorbed. Moreover, since uneven sintering between particles takes place at a heating baking process, control of the size of a particle or a configuration is difficult.

[0006] The method of improving a cycle property is also learned for making a metallic element of a different kind into the lithium manganese multiple oxide made to dissolve during the crystal of a manganic acid lithium, to JP,7-34368,B, the compound which

contains a divalent or trivalent metallic element as a manganic acid ghost, a lithium compound, and a third component is mixed, and the method of carrying out heating baking is indicated. However, since this method also has the bad reactivity of starting materials, hot and prolonged heating baking is needed, there is a problem of crystallinity or sintering between particles, and since sufficient quantity of a metallic element cannot be dissolved in a manganic acid lithium in addition and it dissolves unevenly locally, a desired performance is not obtained.

[0007] The method of drying and dehydrating below 150 degrees C is indicated after precipitating a transition-metals compound to a manganic acid lithium by JP,10-116615,A. Since it is not incorporated during the crystal of the manganic acid lithium of the thing which can make a transition-metals compound exist in the front face of a manganic acid lithium uniformly, this method of the improvement effect is insufficient.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention was described above -- the trouble of the conventional technology is conquered, and the suitable cycle property for a lithium cell is excellent, and they are industrial and the thing which offers the method of manufacturing advantageously economically about a dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide with a high charge-and-discharge capacity

[0009] When this invention persons made the lithium manganese multiple-oxide precursor contain the specific metallic element of a different kind which has the property easily replaced by the manganese ion of a precursor, or the lithium ion as a result of repeating research wholeheartedly and heating baking of this was carried out, it found out industrial and that it could manufacture advantageously economically for the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide of uniform composition in which was excellent in the cycle property not only the bottom of ordinary temperature but under the elevated temperature, and crystallinity was [there are few lattice defects and] excellent.

[0010] this invention Namely, Fe, Cr, Co, nickel, aluminum, Mg, calcium, Zn, The manufacture method of the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide characterized by carrying out heating baking of the lithium manganese multiple-oxide precursor which made at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of V, Nb, Mo, Ti, Zr, Ga, and In contain, And it is related with the lithium cell which comes to use the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide obtained by the manufacture method.

[0011]

[The gestalt of invention implementation] The lithium manganese multiple-oxide precursor which made at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of Fe, Cr, Co, nickel, aluminum, Mg, calcium, Zn, V, Nb, Mo, Ti, Zr, Ga, and In first contain is made to generate in this invention. A lithium ion may be incorporated in the crystal structure of not the mixture of a mere manganic acid ghost and a mere lithium compound but a manganic acid ghost, and the lithium manganese multiple-oxide precursor as used in the field of this invention may be the mixture of such a precursor and a manganic acid lithium. Moreover, it says making the compound which contains a metallic element or a metallic element as making the above-mentioned metallic element contain on the interior or the front faces of an inclusion-ed, such as a precursor and the below-mentioned manganic acid ghost, exist.

[0012] In order to compound such a dissimilar-metal element content lithium manganese multiple-oxide precursor, a manganic acid ghost, an acid and the manganic acid ghost made to react, or one sort and lithium compound of manganic acid may be made to react in media, such as water, a lithium manganese multiple-oxide precursor may be generated, and the compound containing this metallic element may be put on the front face of this precursor. Or after making the front face of the above-mentioned manganese system starting material put and contain the compound containing this metallic element, you may make it react in media, such as a lithium compound and water. Furthermore, in case a lithium manganese multiple-oxide precursor may be made to react in the compound containing a metallic element, and a medium, and a metal ion may be made to incorporate in a precursor and a precursor is compounded, the compound containing a metallic element may be made to exist in a medium, and may be made to react, a metal ion may be made to incorporate in a precursor, and there is especially no limit.

[0013] As reaction temperature in the inside of the medium of the at least one sort and lithium compound which are chosen from the group which consists of a manganic acid ghost, an acid, a manganic acid ghost made to react, and manganic acid, 60-100 degrees C is 70-100 degrees C preferably. Moreover, when this reaction cannot progress easily, you may perform preferably 100 degrees C or more of 200 degrees C or less of hydrothermal processings for temperature below 180 degrees C still more preferably under saturated-steam pressing down or pressurization using proof-pressure containers, such as an autoclave. Since a reaction will progress further even if it performs this reaction under an ordinary pressure if oxidizers, such as air, oxygen, ozone, hydrogen peroxide solution, and a ** RUOKISO disulfate, are supplied, it is desirable.

[0014] As a lithium compound used by this invention, although a lithium hydroxide, a lithium nitrate, a lithium carbonate, a carbonic acid hydrogen lithium, a lithium chloride, lithium sulfate, etc. are mentioned, since a basic compound like a lithium hydroxide is excellent in reactivity especially, it is desirable.

[0015] Since the reaction with a lithium compound or a metallic element of a different kind is easy for manganic acid, such as an acid, a manganic acid ghost made to react or H_2MnO_4 , and H_2MnO_3 (manganous acid), it is desirable to use this in this invention. Although the reason is not clear, a hydrogen ion has activity and manganic acid is conjectured to be what is easy to be exchanged for other cations. Moreover, a part of manganese ion in the crystal structure of a manganic acid ghost is replaced by the hydrogen ion, and since the replaced hydrogen ion is activity, an acid and the manganic acid ghost made to react are conjectured to be a thing with high convertibility with other cations like manganic acid.

[0016] As a manganic acid ghost and an acid made to react, although there is especially no limit, since it can carry out advantageously industrially if it is desirable since the effect is large, and it is a sulfuric acid or a hydrochloric acid, organic acids of an inorganic acid, such as inorganic acids, such as a hydrochloric acid, a sulfuric acid, a nitric acid, and fluoric acid, an acetic acid, and a formic acid, etc. are still more desirable. As for the concentration of the acid to add, considering as 0.05 - the decanormal is desirable, and since a low and a required addition increase more than the above-mentioned range and slurry concentration also falls, the concentration of an acid is not industrial. Moreover, since it will become easy to decompose a manganic acid ghost if acid concentration is high, it is not desirable.

[0017] As a manganic acid ghost or an acid, and a manganic acid ghost made to react, 4 oxidization 3 manganese, manganese dioxide, a manganic oxide, a manganese monoxide, etc. can be used, manganese hydroxide and water manganese oxide may be oxidized, and these manganic acid ghosts may be compounded. Moreover, in a spinel type, a rutile type, a scandium-oxide type, etc., especially a limit does not have the crystal structure of a manganic acid ghost, either. However, if it has the crystal structure which makes a spinel type a subject, since the cell property is excellent as a positive-electrode material, as for the target lithium manganese multiple oxide, it is desirable that a manganic acid ghost also uses a spinel type thing. 4 oxidization 3 manganese is mentioned as such a manganic acid ghost.

[0018] In this invention, after making a manganese compound and a basic compound react in media, such as water, as a manganic acid ghost and compounding a manganese hydroxide, especially since a particle diameter and particle size distribution are uniform, it is desirable to use what oxidized this. furthermore, if particle growth of the manganic acid ghost is carried out for this manganic acid ghost in a medium as seed (the thing of **** and seed crystal -- it is called seed below), the thing of a large particle diameter is compoundable, and since control of a particle diameter or a particle shape is also easy, it is more desirable As a manganese compound, a manganese sulfate, a manganese chloride, manganese nitrate, manganese acetate, manganese carbonate, etc. can use a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, a lithium hydroxide, ammonia gas, aqueous ammonia's, etc. as a basic compound.

[0019] If make the compound containing a metallic element exist and it is made to react, and a manganic acid ghost is made to contain a metallic element and this and a lithium compound are made to react in a medium in case a manganese hydroxide, a manganic acid ghost, or manganic acid ghost seed is compounded by the above-mentioned method, or in case particle growth of the below-mentioned manganic acid ghost seed is carried out, the lithium manganese multiple-oxide precursor which made the metallic element used by this invention contain will be obtained. Moreover, after making the compound which considers as seed the manganic acid ghost which put the compound containing a metallic element on the front face, and is made to carry out particle growth of this by the same method, or includes manganic acid ghost seed for a metallic element after particle growth put on a front face, it may be made to react with a lithium compound, and you may obtain the lithium manganese multiple-oxide precursor which made the metallic element contain. Furthermore, the manganic acid ghost which made the metallic element obtained by the method described above contain may make it react with a lithium compound, after making it react with an acid beforehand in order to raise reactivity with a lithium compound.

[0020] Composition of the manganic acid ghost by the manufacture method, i.e., the seeding method, of carrying out particle growth of the manganic acid ghost in a medium by considering said manganic acid ghost as seed Under existence of the 1st process which a manganese compound and a basic compound are made to react in a medium, and obtains a manganese hydroxide, the 2nd process which this manganese hydroxide is oxidized and obtains manganic acid ghost seed, and this manganic acid ghost seed The 3rd process which makes it oxidize, making a manganese compound and a basic compound react in a medium, and carries out particle growth of the manganic acid ghost seed can perform. In the 1st process, if a manganese compound and a basic compound are

made to react and partial neutralization is carried out, since manganic acid ghost seed can be grown up greatly, it is advantageous. the concentration of the manganese ion which remains in a medium after partial neutralization in order for especially a particle diameter to obtain a large manganic acid ghost -- 5-60 (g/l) -- partial neutralization is carried out so that it may be preferably set to 10-40 (g/l)

[0021] Technique in which it is various when making the compound containing a metallic element contain is used. Fe made into an inclusion-ed and the purposes, such as a lithium manganese multiple-oxide precursor and a manganic acid ghost It can also dry, after mixing the compound containing at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of Cr, Co, nickel, aluminum, Mg, calcium, Zn, V, Nb, Mo, Ti, Zr, Ga, and In by dry type or mixing these in a medium. Or an inclusion-ed may be made to suspend in media, such as water, the salt of the above-mentioned metal and a basic compound may be made to react in this slurry, and a poorly soluble deposit layer may be made to form in the front face of an inclusion-ed. Since the compound containing a metallic element is put as a uniform layer, a part of metallic element is incorporated inside an inclusion-ed in this stage the yield is not only also good, but and this method raises the reactivity in a heating baking process, it is desirable.

[0022] For example, in order to perform covering processing in a drainage system slurry, the water-soluble compound containing a metallic element, its solution or the solution that dissolved the thing of difficulty water solubility with acidity or the basic compound, and a basic compound can be made to be able to add and react to a slurry, and the front face of an inclusion-ed can be covered as poorly soluble deposit layers, such as an oxide of the aforementioned metallic element, a hydration oxide, or a hydroxide. the addition sequence of metal salting-in liquid and a basic compound -- or although it can be suitably chosen by the reaction condition whether these are added simultaneously, it is desirable beforehand by the basic compound 0.001-2.0 (a mol/l), and to make it preferably 0.01-1.0 (a mol/l), to add metallic compounds, and to make the free hydroxyl-group concentration in a slurry react As reaction temperature, 25-95 degrees C is 25-75 degrees C preferably.

[0023] As metallic compounds, the sulfate of these metals, a nitrate, acetate, a carbonate, a chloride, an oxide, a hydroxide, etc. can be used. There is no limit in a basic compound and ammonium compounds, such as an alkali metal compound, and ammonia, an ammonium carbonate, an ammonium sulfate, ammonium nitrates, such as a hydroxide and a carbonate, may be used. Although it decomposes, and it vaporizes and does not remain at the time of baking, since an ammonium compound will not turn into an impurity even if it remains to the lithium manganese multiple oxide of an end product if a lithium compound like especially a lithium hydroxide is used, it is desirable.

[0024] Heating baking of the lithium manganese multiple-oxide precursor which made the aforementioned specific metallic element obtained as mentioned above contain is carried out, and a dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide is manufactured. Even if comparatively abundant, a metallic element can be made the thing of uniform composition is not only comparatively to obtain by baking of the degree of low temperature, but [since the reactivity of lithium manganese multiple-oxide precursors and these metallic elements is good, a metallic element replaces by manganese ion or the lithium ion by heating baking and it is easily incorporated in a precursor,] to dissolve during the crystal of a manganic acid lithium in this invention. The dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide after heating baking may

respond to sintering or a state of aggregation, and may be ground or ****(ed) suitably. [0025] In general, 400 degrees C or more, in order to prevent sintering, it is desirable to carry out below 850 degrees C, and it is [that what is necessary is just more than the temperature in which a dissimilar-metal element content lithium manganese multiple-oxide precursor carries out a phase change to a dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide] still more desirable [it is 500 degrees C or more preferably and], although it changes as a heating burning temperature with composition of a dissimilar-metal element content lithium manganese multiple-oxide precursor, grain size, firing environments, etc. to consider as 500 degrees C or more 800 degrees C or less. If firing environments are oxygen content atmosphere, such as inside of the atmosphere, there is especially no limit and oxygen tension can be set up suitably.

[0026] The dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide obtained by the method of this invention It is the compound expressed with general formula $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$. x in a formula and the value of y express with $(1+x)/(2-x-y)$. Those with a constituent with the desirable range of 0.3-1.5, Even if what has the spinel type crystal structure especially expressed with a general formula LiMn_2O_4 , $\text{Li}_4/3\text{Mn}_5/3\text{O}_4$, etc. is desirable and is the single phase of a lithium manganese multiple oxide, you may be the mixture of a lithium manganese multiple oxide and a manganic acid ghost.

[0027] Moreover, the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide obtained by this invention contains at least one sort of metallic elements chosen from the group which consists of Fe, Cr, Co, nickel, aluminum, Mg, calcium, Zn, V, Nb, Mo, Ti, Zr, Ga, and In. As mentioned above, since the reactivity of the compound and lithium manganese multiple-oxide precursor containing these metallic elements is excellent, even if there are comparatively many throughputs, that to which most metallic elements are dissolving during the crystal of a manganic acid lithium is conjectured, and the improvement effect under an elevated temperature is a cycle property especially is high. Moreover, crystallinity is excellent, and since composition is also uniform, the lithium cell using this is excellent in many cell properties, such as initial service capacity. For example, after putting the compound which contains these metallic elements in a manganic acid ghost, even if it mixes with a lithium compound and carries out heating baking, the thing of uniform composition is not obtained like this invention.

[0028] When the aforementioned metallic element is set to M, the content is expressed with a M/Mn atomic ratio, and contains a dissimilar metal 0.01-0.4 times in a total amount. If there are few contents of a metallic element than this range, a desired charge-and-discharge cycle property will not be acquired, but if many, charge-and-discharge capacity will fall. Therefore, a metallic element content expresses with a M/Mn atomic ratio for using for the so-called lithium cell whose charge and discharge potential is about 3.5-4.5V and which is 4V class, it is desirable that it is 0.025-0.15, when charge and discharge potential is 5V class before and behind 5V, a metallic element content expresses with a M/Mn atomic ratio, and it is desirable that it is 0.1-0.4.

[0029] For every charge and discharge, a lithium ion ****s, and is inserted from a positive/negative pole active material, and it is said to be for decay of a crystal to progress in connection with a grid crystal contracting and expanding that the cell capacity of a lithium cell will generally fall if charge and discharge are repeated. Moreover, the manganic acid lithium usually contains trivalent and tetravalent manganese, for example, trivalent and tetravalence are in the manganic acid lithium of a stoichiometric

composition by this *****. It has the instability originally called Jahn Teller effect, and this trivalent manganese gets down from it, and the crystal structure destabilizes, so that there is much trivalent manganese, and the bird clapper is said to be one of the causes that decay tends to progress.

[0030] Although the aforementioned metallic compounds are not necessarily clear about the reason for taking effect, in the lithium manganese multiple oxide of composition by which the metallic element of a different kind was incorporated, the lattice constant of a crystal becomes small, the lattice constant of a crystal from which the lithium was desorbed is approached, and it is surmised that it is because the range of fluctuation of the grid volume by desorption of a lithium ion and insertion is mitigated. Or if a metallic element of a different kind like this invention is made to dissolve, it will replace by trivalent manganese, the content will be reduced, and it will be surmised whether the Jahn Teller effect is mitigated.

[0031] Furthermore, the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide obtained by this invention has particle size distribution and a uniform particle shape, and crystallinity is [there are few lattice defects, and] excellent, and it is homogeneous composition. Especially the thing using the manganic acid ghost compounded by said seeding method is the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide of the large drop child whose mean particle diameter is 0.1-50 micrometers. Since the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide with a large particle diameter is excellent in restoration nature and a Plastic solid and a paste can be filled up with it so much as a positive active material, the lithium cell using this has a high energy density. Moreover, since it is necessary to make it sinter by heating baking since this grows up a desired large drop child in the synthetic stage of a manganic acid ghost, and it does not need to carry out particle growth, it serves as a uniform particle. If a particle diameter is smaller than the above-mentioned range, desired restoration nature will not be obtained, and if the cycle property of the lithium cell using this is bad and it is large, many properties considered as a request at a lithium cell will not be acquired. In addition, a mean particle diameter here is measured by the laser scattering-about method.

[0032] Next, this invention is a lithium cell which comes to use the above-mentioned dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide as a positive active material. The lithium cell as used in the field of this invention means the primary cell which used the lithium metal for the negative electrode and the rechargeable battery which used the lithium metal for the negative electrode and which can be charged, and the rechargeable lithium-ion battery which used the carbon material, the tin compound, the lithium titanate, etc. for the negative electrode and which can be charged. since there are few lattice defects, the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide of this invention is excellent in crystallinity and specific metallic compounds of a different kind are contained uniformly -- this -- especially -- RICHIMUMUNI -- as a positive active material of degree cell, at the time of charge and discharge, decay of a crystal cannot take place easily and it becomes the thing excellent also in the cell property with **** Furthermore, if what has the crystal structure which makes a spinel type a subject is used, the 5V class positive active material which it is before and after 5V is obtained by 3V class in which charge and discharge are possible, and 4V class whose it is about 3.5-4.5V and a pan in an about [2-3.5V] potential field, and it is useful to a 4V

class thing especially.

[0033] When making it into coin type cells, to the lithium manganese multiple-oxide fine particles of this invention, the positive electrode for lithium cells can add and knead them, can cast them, and it can obtain binders, such as carbon system electric conduction agents, such as acetylene black, and carbon, graphite powder, a polytetrafluoroethylene resin, and a poly vinylidene fluoride resin. Furthermore, when carrying out to cylindrical or square shape cells, organic solvents, such as N-methyl pyrrolidone, are also added and kneaded to the lithium manganese multiple-oxide fine particles of this invention in addition to these additives, and it considers as the shape of a paste, and it can apply on a metal charge collector like an aluminum foil, and can dry and obtain.

[0034] It is electrochemically stable to the electrolytic solution of a lithium cell, namely, what dissolved the lithium ion in the polar organic solvent which is not oxidized and returned in the latus range can be used for it from the potential range which operates as a lithium ion battery. As a polar organic solvent, propylene carbonate, ethylene carbonate, diethyl carbonate, dimethoxyethane, a tetrahydrofuran, gamma-butyl lactone, etc. and those mixed liquor can be used. A lithium perchlorate, a 6 fluoride [phosphoric-acid] lithium, a 4 boron-fluoride acid lithium, etc. can be used for the solute used as the source of a lithium ion. Moreover, a porous polypropylene film and a porous polyethylene film are arranged as separator inter-electrode.

[0035] As a kind of cell, separator is placed between a pellet-like positive electrode and a negative electrode, it is stuck to the sealed can which the gasket made from polypropylene attached by pressure, and the electrolytic solution is poured in, coin type the thing, positive-electrode material, and negative-electrode material which were sealed are applied on a metal charge collector, and it rolls round on both sides of separator, and it inserts in the cell can which the gasket attached, and the cylindrical thing which poured in and enclosed the electrolytic solution is mentioned. Moreover, there is also a cell of the trilateral formula aiming at measuring especially an electrochemistry property. This cell evaluates the electrochemical property of each electrode by also arranging a reference pole in addition to a positive electrode and a negative electrode, and controlling the potential of other electrodes to a reference pole.

[0036] the performance as a positive-electrode material of a dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide -- a negative electrode -- a metal lithium etc. -- using -- NI -- the capacity can be measured by constituting degree cell and carrying out the charge and discharge of the suitable voltage range by the constant current Moreover, by repeating charge and discharge, the quality of the cycle property can be judged from change of capacity.

[0037]

[Example] Although the example of this invention is shown below, this invention is not limited to these examples.

The sodium-hydroxide solution 1.305 (l) of composition 8.37 (a mol/l) of an example 11. manganese hydroxide and water 0.883 (l) were taught to the reaction container made from stainless steel. Stirring the solution which dissolved 1.873kg (it contains 88.06% as MnSO_4) of manganese sulfates in 7.500kg water while blowing nitrogen gas by 5 (a part for 1./) into this, it added quickly and neutralized at 70 degrees C. Then, it riped at 70 degrees C for 3 hours, and the hydroxide of manganese was obtained. The concentration of the manganese ion which remains in the solution after neutralization was 30 (g/l).

[0038] 2. when air was blown by 5 (a part for 1.), it oxidized at the temperature of 70 degrees C and pH was set to 6.4, stirring the solution containing manganic acid ghost seed's synthetic profit **** manganese hydroxide, oxidization was terminated, and manganic acid ghost seed was obtained

[0039] 3. Keep Solution Including Manganic Acid Ghost Seed of Growth above of Manganic Acid Ghost Seed at 70 Degrees C. Blowing the mixed gas of air / nitrogen =1/1 by 5 (a part for 1.) under stirring, after adding the solution which dissolved 5.618kg (it contains 88.06% as MnSO_4) of manganese sulfates in 21.28kg of water Over 64 hours, it neutralized, the sodium hydroxide 9.133 (l) of 8.37 (a mol/l) was added and oxidized, and manganic acid ghost seed was grown up. When pH was set to 8.0, growth reaction was ended and rinsed [filtered and] and the manganic acid ghost was obtained.

[0040] 4. The slurry which made water distribute the reaction manganic acid ghost (2400g of Mn conversions) of a manganic acid ghost and an acid was taught to the reaction container made from stainless steel, and the temperature up was carried out to 60 degrees C. It added stirring in this slurry having covered [of one (a mol/l) / 6.99] it for 1 hour (l), after making it react after that for 2 hours, filtration rinsing was carried out, and the acid and the manganic acid ghost made to react were obtained.

[0041] 5. After adding 5.373 mols of lithium-hydroxide monohydrates to the slurry which made water distribute the synthetic acid of a lithium manganese multiple-oxide precursor, and the manganic acid ghost (500g of Mn conversions) made to react and making it dissolve in it, water was added, and it was made 1.111 (l) and taught the glass reaction container. After carrying out the temperature up to 90 degrees C and making it react for 10 hours, having blown air into this slurry and stirring it by 2 (a part for 1.), temperature was cooled to 60 degrees C and the slurry containing a lithium manganese multiple-oxide precursor was obtained. It dried, after it isolated preparatively and filtered the above-mentioned slurry and the lithium-hydroxide solution of 0.05 (a mol/l) washed. ((i) Sample)

[0042] 6. The temperature up of the slurry 1 of covering / content above of a chromium compound (l) is carried out to 60 degrees C under stirring, blowing nitrogen 1 (a part for 1.), and the lithium-hydroxide solution 0.273 (l) of 4.5 (a mol/l) is added, and after adding the chromium chloride solution 0.426 (l) of the concentration of 50 (g/l) over 1 hour by Cr conversion subsequently, it was made to react for 5 hours. After the reaction, after cooling, it filtered, and it washed in the lithium-hydroxide solution of 0.05 (a mol/l), and the lithium manganese multiple-oxide precursor containing Cr was obtained.

[0043] 7. After drying the lithium manganese multiple-oxide precursor containing the baking Cr of a dissimilar-metal element content lithium manganese multiple-oxide precursor at 110 degrees C for 12 hours, heating baking was carried out at 750 degrees C in air for 3 hours, and the lithium manganese multiple oxide was obtained.

[0044] 8. 200g of lithium manganese multiple oxides after trituration baking of a dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide was ground for 5 minutes by the small fret mill (made in the Yoshida factory). [((A) Sample) $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}) = 0.525$, $\text{Cr}/\text{Mn} = 0.05$]

[0045] The dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide was obtained by the same method as an example 1 except having set the addition of chromium chloride solution [in / 5.500 mols and the 6th process / for the addition of the lithium-hydroxide monohydrate in the example 2 5th process] to 0.639 (l). ((B) Sample)

Let $[\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}) = 0.525, \text{Cr}/\text{Mn} = 0.075]$, in addition Cr content lithium manganese multiple oxide before heating baking be Samples ii.

[0046] It replaced with the chromium chloride solution in the example 3 6th process, and the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide was obtained by the same method as an example 1 except having added the iron-sulfate solution 0.457 (l) of the concentration of 50 (g/l.) by Fe conversion. [$((\text{C}) \text{ Sample}) \text{Li}/(\text{Mn}+\text{Fe}) = 0.525, \text{Fe}/\text{Mn} = 0.05]$]

[0047] After adding 4.959 mols of lithium-hydroxide monohydrates to the acid obtained at the 5th process of the synthetic example 1 of an example 41. lithium manganese multiple-oxide precursor, and the slurry which made water distribute the manganic acid ghost (450g of Mn conversions) made to react and making it dissolve in it, water was added, and it was made 1 (l) and taught the glass reaction container. After carrying out the temperature up to 90 degrees C and making it react for 14 hours, having blown air into this slurry and stirring it by 2 (a part for 1.), temperature was cooled to 60 degrees C and the slurry containing a lithium manganese multiple-oxide precursor was obtained.

[0048] 2. The temperature up of the slurry 1 of covering / content above of a chromium compound (l) is carried out to 60 degrees C under stirring, blowing nitrogen 1 (a part for 1.), and the lithium-hydroxide solution 0.236 (l) and water 0.138 (l) of 4.5 (a mol/l) are added, and after adding the chromium chloride solution 0.426 (l) of the concentration of 50 (g/l) over 1 hour by Cr conversion subsequently, it was made to react for 3 hours. After the reaction, after cooling, it filtered, and the lithium manganese multiple-oxide precursor which washes in the lithium-hydroxide solution of 0.05 (a mol/l), and contains Cr was obtained.

[0049] 3. After carrying out heating baking of the lithium manganese multiple-oxide precursor containing the baking Cr of a dissimilar-metal element content lithium manganese multiple-oxide precursor like the 7th process of an example 1, 20g of samples was cracked by the agate mortar, and the lithium manganese multiple oxide containing the dissimilar-metal element of this invention was obtained. [$((\text{D}) \text{ Sample}) \text{Li}/(\text{Mn}+\text{Cr}) = 0.54, \text{Cr}/\text{Mn} = 0.05]$]

[0050] The dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide of this application was obtained like the example 4 except having set the addition of water to 0.107 (l) in the example 5 2nd process, and having replaced with chromium chloride solution and having used 0.458 (l) for the iron-sulfate solution of the concentration of 50 (g/l) by Fe conversion. [$((\text{E}) \text{ Sample}) \text{Li}/(\text{Mn}+\text{Fe}) = 0.54, \text{Fe}/\text{Mn} = 0.05]$]

[0051] The addition of a lithium-hydroxide monohydrate was made into 5.063 mols in the example 6 1st process, The addition of lithium-hydroxide solution water was set to 0.454 (l) in the 2nd process, The dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide of this application was obtained like the example 4 except 0.823 (l) Having not added water and having replaced with chromium chloride solution and having used the iron-sulfate solution of the concentration of 50 (g/l) by Fe conversion. [$((\text{F}) \text{ Sample}) \text{Li}/(\text{Mn}+\text{Fe}) = 0.53, \text{Fe}/\text{Mn} = 0.09]$]

[0052] The addition of a lithium-hydroxide monohydrate was made into 4.671 mols in the example 7 1st process, The addition of lithium-hydroxide solution was set [having set the addition of water to 0.673 (l) in the 2nd process,] to 0.0356 (l), And except having replaced with chromium chloride solution and having carried out 0.0915 (l) addition of the iron-sulfate solution of the concentration of 50 (g/l) by Fe conversion, it carried out

like the example 4 and the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide was obtained. [((G) Sample) $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Fe})=0.535$, $\text{Fe}/\text{Mn}=0.01$]

[0053] The dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide of this application was obtained like the example 4 except 0.483 (l) Having set the addition of water to 0.082 (l) in the example 8 2nd process, and having used the cobalt-sulfate solution of the concentration of 50 (g/l.) by Co conversion instead of chromium chloride solution. [((H) Sample) $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Co})=0.54$, $\text{Co}/\text{Mn}=0.05$]

[0054] The dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide of this application was obtained like the example 4 except 0.199 (l) Having set the addition of water to 0.456 (l) in the example 9 2nd process, having set the addition of lithium-hydroxide solution to 0.145 (l), and having used the magnesium sulfate solution of the concentration of 50 (g/l) by Mg conversion instead of chromium chloride solution. [((I) Sample) $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Mg})=0.54$, $\text{Mg}/\text{Mn}=0.05$]

[0055] It dried in 110-degree-C 12 hours after it filtered the slurry containing the lithium manganese multiple-oxide precursor obtained at the 5th process of example of comparison 1 example 1 and the lithium-hydroxide solution 2 (l) of 0.1 (a mol/l) subsequently washed. The dry matter was ground by the small fret mill still after 750-degree-C 3-hour baking [heating] and like the example 1 in air, and the manganic acid lithium was obtained. ((J) Sample)

[0056] After a mortar may be used and mixing 40g of example of comparison 2 manganese dioxide, 8.72g of lithium carbonates, and 1.79g of iron oxides, temporary quenching was carried out at 450 degrees C for 15 hours. After mixing with the mortar after cooling and calcinating at 800 more degrees C for 15 hours, it cracked by the agate mortar like the example 4, and the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide was obtained. [((K) Sample) $\text{Li}/(\text{Mn}+\text{Fe})=0.525$, $\text{Fe}/\text{Mn}=0.05$]

[0057] The specific surface area of the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide obtained in evaluation 1 examples 1-9 and the examples 1 and 2 of comparison and a manganic acid lithium (sample A-K) was measured in the BET adsorption method using the specific-surface-area measuring device (monochrome SOBU : Yuasa Ionics make).

[0058] The aquosity slurry of the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide obtained in evaluation 2 examples 1-9 and the examples 1 and 2 of comparison and a manganic acid lithium (sample A-K) was fully scattered by the ultrasonic wave, and after preparing so that the permeability by the laser beam may become 85**1%, mean-particle-diameter measurement was carried out on volume criteria using laser diffraction / dispersion formula particle-size-distribution measuring device (LA-90:Horiba make).

[0059] the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide obtained in evaluation 3 examples 1-9 and the examples 1 and 2 of comparison, and a manganic acid lithium (sample A-K) -- 50g was put into the measuring cylinder of 100 (ml), respectively, it tapped 100 times, and tap density was measured

[0060] The specific surface area of sample A-K, a mean particle diameter, and tap density are shown in Table 1. It turns out that the lithium manganese multiple oxide containing Cr, Fe, Co, and Mg which were obtained by this invention has fine-particles physical properties equivalent to the manganic acid lithium which does not contain a metallic element of a different kind.

[0061]

[Table 1]

	試料	比表面積 (m ² /g)	平均粒子径 (μm)	タップ密度 (g/cm ³)
実施例 1	A	1.2	6.5	2.1
実施例 2	B	1.3	5.9	2.0
実施例 3	C	1.2	6.3	2.0
実施例 4	D	1.4	6.6	2.0
実施例 5	E	1.2	6.1	2.0
実施例 6	F	1.3	6.4	2.0
実施例 7	G	1.4	6.2	2.0
実施例 8	H	1.1	6.0	2.0
実施例 9	I	1.0	6.4	1.9
比較例 1	J	1.1	6.2	2.0
比較例 2	K	1.4	20.4	2.1

[0062] RICHIMUMI at the time of making into a positive active material the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide and manganic acid lithium (sample A-K) which were obtained in evaluation 4 examples 1-9 and the examples 1 and 2 of comparison -- the charge-and-discharge property and cycle property of degree cell were evaluated The gestalt and measurement conditions of a cell are explained.

[0063] The graphite powder as an electric conduction agent and the polytetrafluoroethylene resin as a binder were mixed with each above-mentioned sample by the weight ratio 70:24:6, and it kneaded together with the mortar, it cast in a circle with a diameter of 10mm, and considered as the shape of a pellet. The weight of a pellet was 40mg. The mesh with a diameter of 10mm made from titanium metal started circularly was laid on top of this pellet, and it pressed by 14.7MPa, and considered as the positive electrode.

[0064] the inside of the glove box of -70 degrees C or less of dew-points after carrying out the vacuum drying of this positive electrode for 120-degree-C 4 hours -- **** -- it included in the cell [-izing / the cell] for coin type evaluation The quality of the material used the thing with an outer diameter [of 20mm], and a height of 1.6mm for the cell for evaluation by the product made from stainless steel (SUS316). The thing with a diameter of 14mm fabricated circularly was used for the negative electrode for the metal lithium with a thickness of 0.5mm. The mixed solution (it mixes to 1:2 by the volume ratio) of the ethylene carbonate which dissolved LiPF₆ as nonaqueous electrolyte by the concentration which becomes in l. and one mol /, and dimethyl carbonate was used.

[0065] The positive electrode was put on the lower can of the cell for evaluation, placed the porous polypropylene film as a separator on it, and trickled seven drops of nonaqueous electrolyte with the dropper from on the. Furthermore, the negative electrode was carried on it, the up can which the gasket made from polypropylene attached was put, and the periphery marginal part was sealed in total. In addition, in order to adjust

thickness, the nonwoven fabric made from polypropylene hydrophilicity--ization-processed to the upper and lower sides of a separator if needed was placed.

[0066] The produced cell for coin type evaluation was set to the cell electrode holder of exclusive use, and the cell property was measured where a 5kg load is applied.

Measurement of charge-and-discharge capacity set the voltage range as 3.5V from 4.3V, set the charge and discharge current as 0.84mA (about 3 cycles / day), and it carried out by the constant current. The numeric value measured in the 2nd cycle at 25 degrees C was made into the initial charge-and-discharge property. Measurement of a cycle property was performed at 25 degrees C and 50 degrees C, and it expressed with each capacity maintenance-factor % {(30th service capacity / 5th service capacity)x100}.

[0067] The initial charge-and-discharge property of sample A-K and a cycle property are shown in Table 2. Moreover, the charge-and-discharge property of Samples B and J is shown in drawing 1 and 2. The lithium manganese multiple oxide containing Cr, Fe, Co, and Mg which were obtained by this invention is equivalent to the conventional manganic acid lithium with which an initial charge-and-discharge property does not contain a metallic element of a different kind, and it turns out that the cycle property under an elevated temperature is especially excellent.

[0068]

[Table 2]

	試料	初期充放電特性			容量維持率	
		充電	放電	効率	(%)	
		(mAh/g)	(mAh/g)	(%)	25℃	50℃
実施例 1	A	108.4	107.2	98.9	96.0	95.2
実施例 2	B	103.5	102.3	98.9	97.3	98.2
実施例 3	C	112.1	110.9	98.9	92.9	89.8
実施例 4	D	105.1	104.2	99.1	97.9	97.5
実施例 5	E	111.2	110.5	99.3	98.5	97.6
実施例 6	F	100.8	100.7	99.9	98.5	98.0
実施例 7	G	121.9	120.1	98.5	96.3	93.4
実施例 8	H	108.3	106.9	98.7	98.2	95.5
実施例 9	I	108.1	107.1	99.1	98.7	95.2
比較例 1	J	112.6	111.0	98.6	90.8	77.7
比較例 2	K	111.5	110.9	99.4	92.3	89.5

[0069] Powder X-ray diffraction analysis was performed about the lithium manganese multiple-oxide precursor obtained in the evaluation 5 example, Cr content lithium manganese multiple-oxide precursor before heating baking, Cr content lithium manganese multiple oxide, and the manganic acid lithium (samples i, ii, A, B, and J). In addition, CuK α 1 line was used as an X line source. About Samples A, B, and J, the spacing d of indices-of-crystal-plane (hkl) = (311), (222), (400), (331), (333), (440), and a field (531) was searched for from the diffraction peak angle, and the lattice constant a was computed as the average using the lower formula, respectively. A result is shown in

Table 3. The lattice constant of Samples A and B is smaller than Sample J, and since the lattice constant is small from the sample A with few contents, as for the sample B with many contents of Cr, it turns out that Cr is dissolving uniformly.

$a=d(h^2+k^2+l^2)^{1/2}$ [0070] The X diffraction chart of Samples i, ii, B, and J is shown in drawing 3 -6, respectively. Although Sample i is a diffraction pattern similar to Mn_3O_4 , separation of a 18-19-degree peak is accepted. An angle-of-elevation side is a peak resulting from a resultant with Li, and it turns out that the precursor is generating. It is conjectured that the reaction is progressing in the stage which put Cr on the precursor that the peak intensity by the side of a further 18-19-degree angle of elevation increases from Sample i to Sample ii, and the peak intensity 32.5 degrees and near 44.5 degree also increases etc. Only the peak which can belong to the spinel type of the pattern as $LiMn_2O_4$ with the same diffraction pattern of Samples A and B is observed. Therefore, it turns out that Cr in the crystal structure dissolves uniformly and Sample B has a single phase.

[0071]

[Table 3]

	試料	格子定数 (nm)
実施例 1	A	0.8232
実施例 2	B	0.8224
比較例 1	J	0.8240

[0072]

[Effect of the Invention] this invention is the method of manufacturing the outstanding dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide of the crystallinity which is made containing at least one sort of metalization elements chosen from the group which becomes a lithium manganese multiple-oxide precursor from Fe, Cr, Co, nickel, aluminum, Mg, calcium, Zn, V, Nb, Mo, Ti, Zr, Ga, and In, is this thing [carrying out heating baking], and contains the above-mentioned metallic element uniformly. Especially the lithium cell using the dissimilar-metal element content lithium manganese multiple oxide obtained by this invention as a positive active material is excellent in ordinary temperature and the cycle property in an elevated temperature.

[Translation done.]

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] Drawing 1 is the charge-and-discharge property of Sample B.

[Drawing 2] Drawing 2 is the charge-and-discharge property of Sample J.

[Drawing 3] Drawing 3 is the X diffraction chart of Sample i.

[Drawing 4] Drawing 4 is the X diffraction chart of Sample ii.

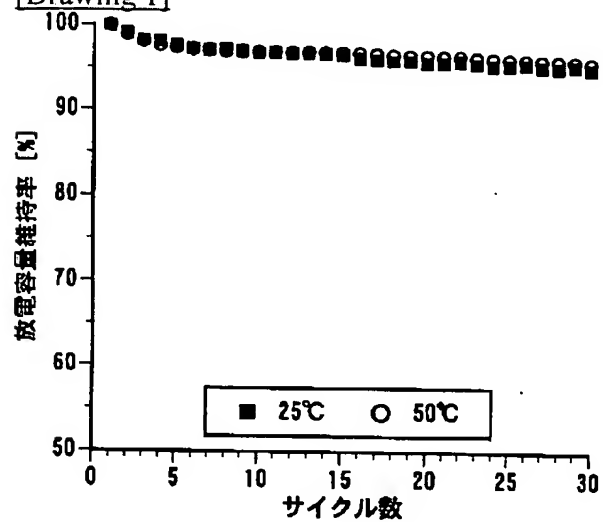
[Drawing 5] Drawing 5 is the X diffraction chart of Sample B.

[Drawing 6] Drawing 6 is the X diffraction chart of Sample J.

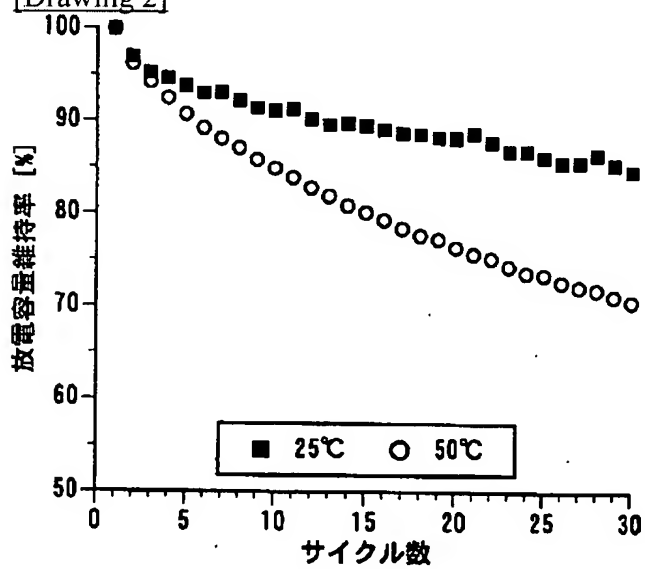
[Translation done.]

DRAWINGS

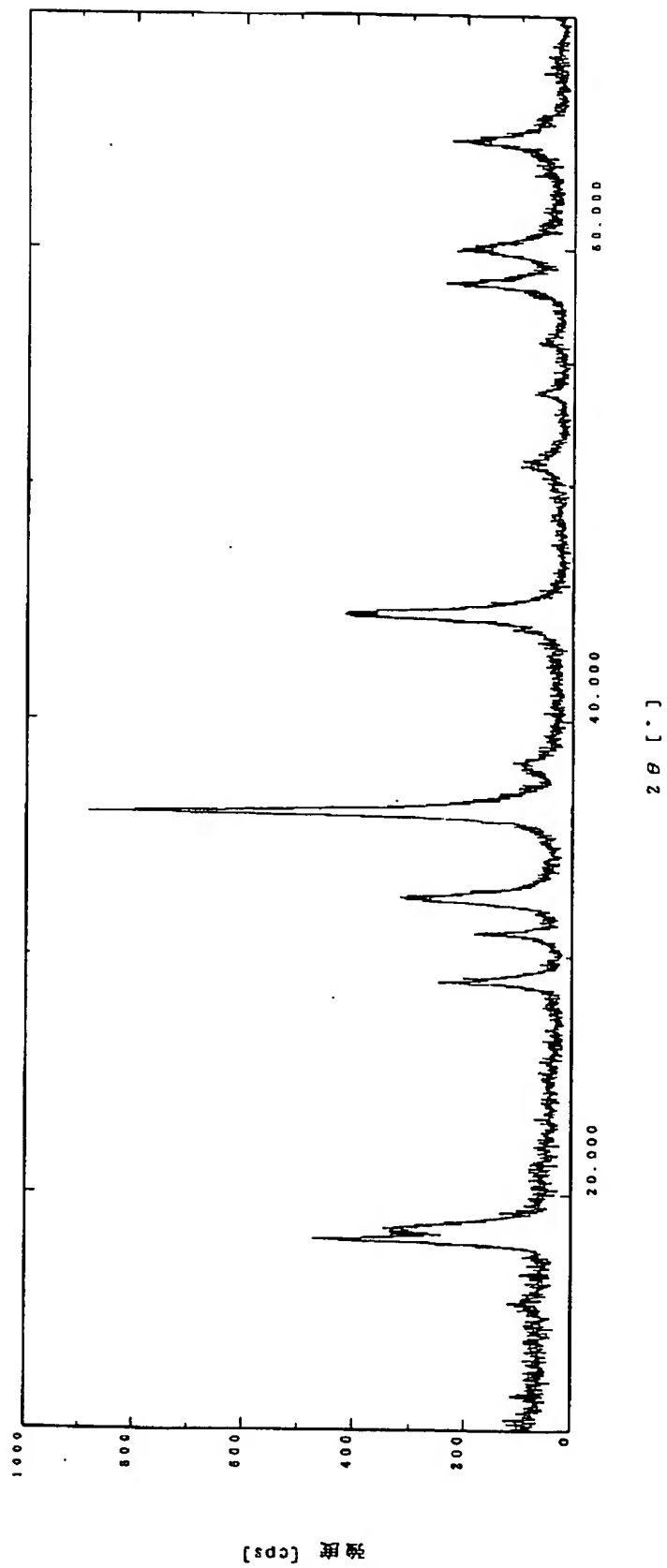
[Drawing 1]



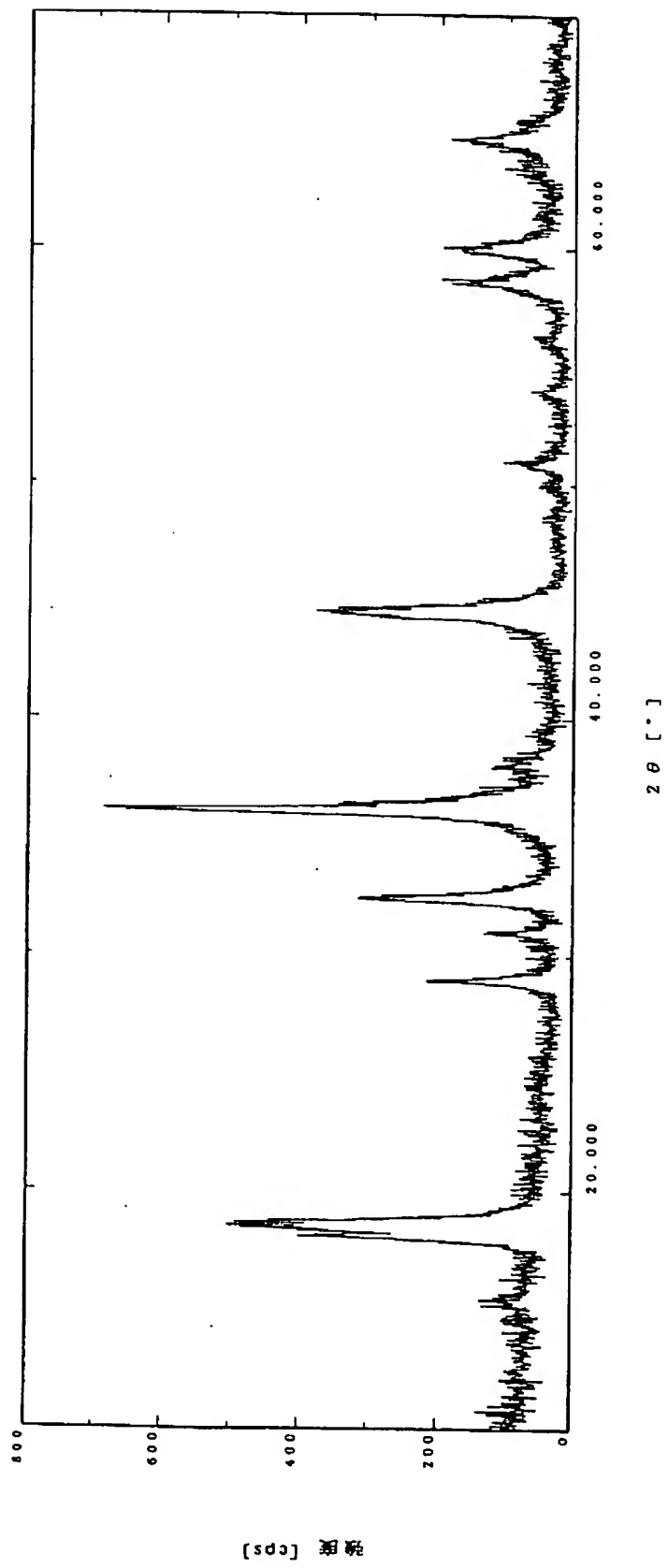
[Drawing 2]



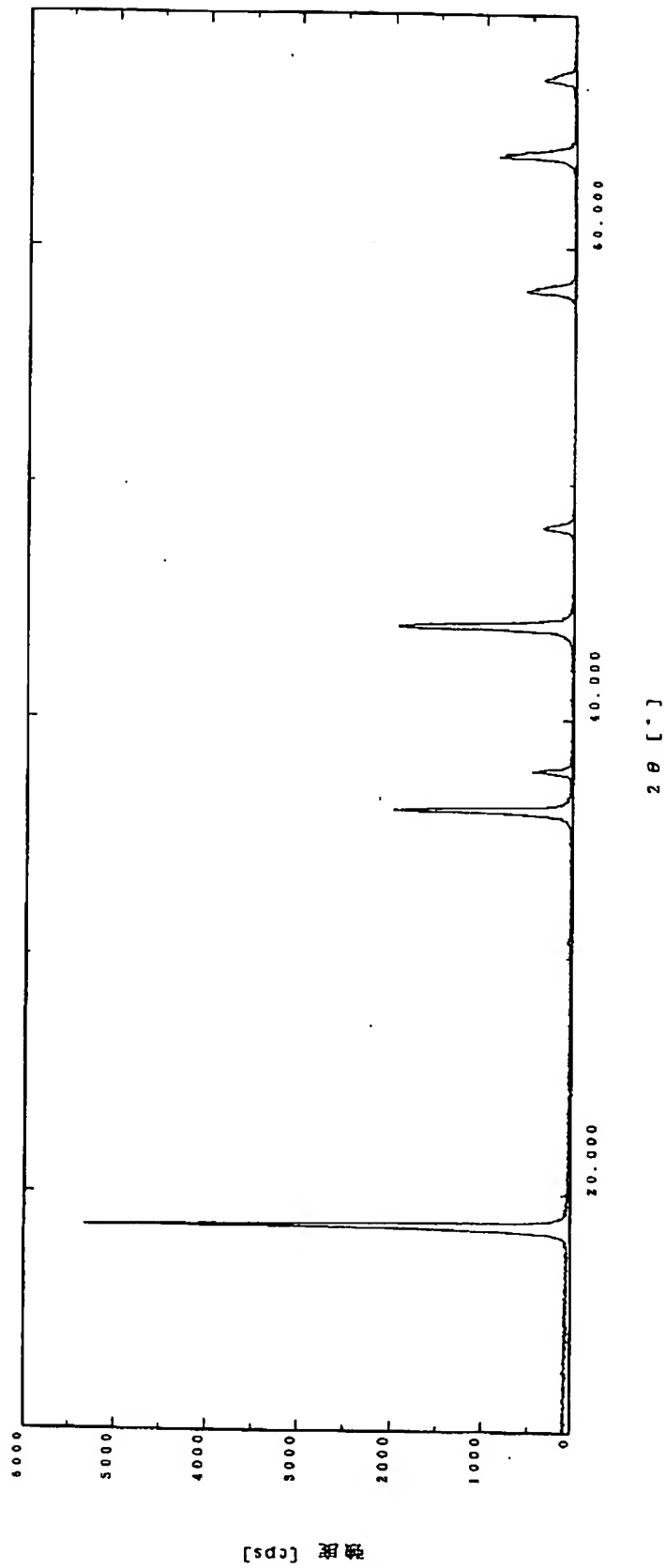
[Drawing 3]



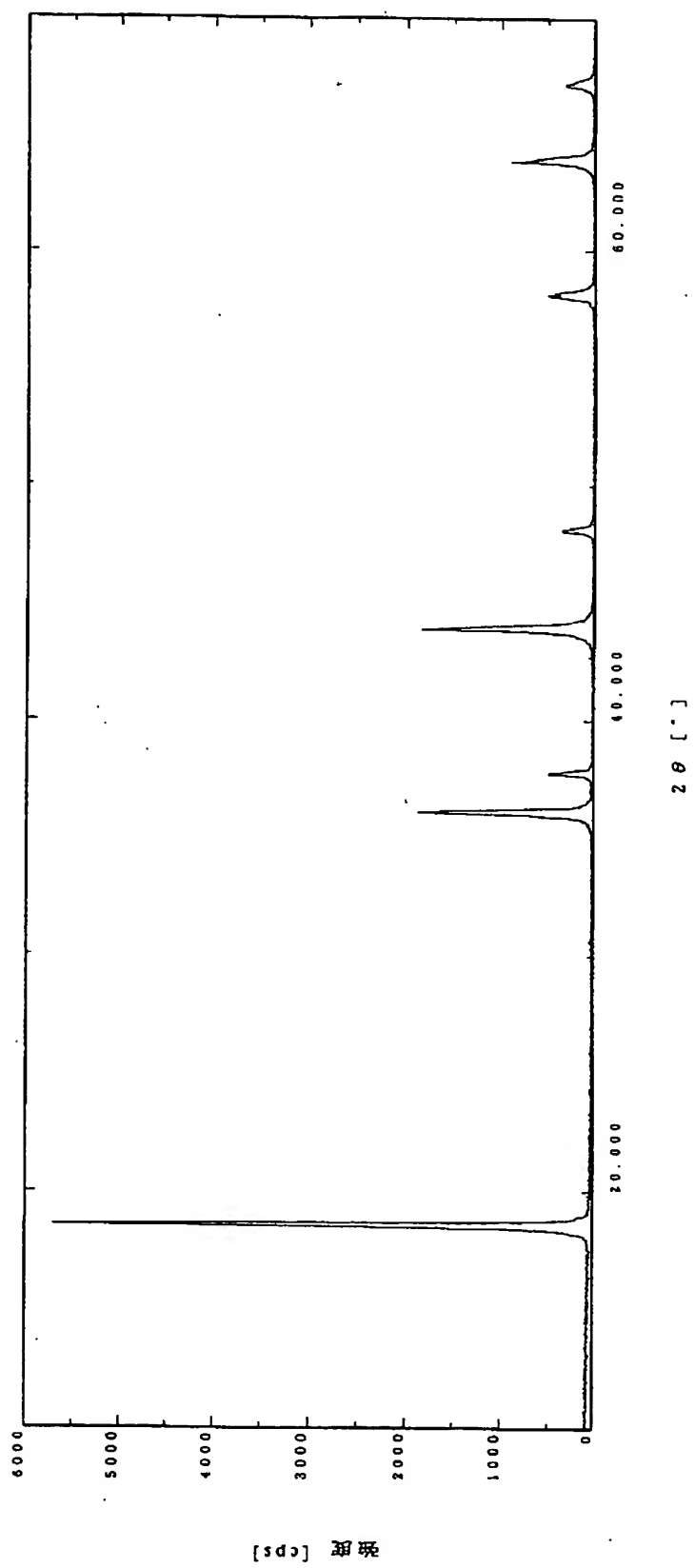
[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-338246

(P2002-338246A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマト* (参考)
C 0 1 G 45/00		C 0 1 G 45/00	4 G 0 0 2
49/00		49/00	A 4 G 0 4 8
51/00		51/00	A 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 5 0
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 16 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2001-62562 (P2001-62562)	(71) 出願人	000000354 石原産業株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号
(22) 出願日	平成13年3月6日 (2001. 3. 6)	(72) 発明者	吹田 徳雄 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内
(31) 優先権主張番号	特願2000-65298 (P2000-65298)	(72) 発明者	片岡 健治 三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内
(32) 優先日	平成12年3月9日 (2000. 3. 9)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-62026 (P2001-62026)		
(32) 優先日	平成13年3月6日 (2001. 3. 6)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウム・マンガン複合酸化物の製造方法及び該リチウム・マンガン複合酸化物を用いてなるリチウム電池

(57) 【要約】

【課題】リチウム電池に好適なサイクル特性が優れ、且つ充放電容量の高い異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物を工業的、経済的に有利に製造する方法を提供する。

【解決手段】リチウム・マンガン複合酸化物前駆体に Fe、Cr、Co、Ni、Al、Mg、Ca、Zn、V、Nb、Mo、Ti、Zr、Ga及びInからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含有させ、これを加熱焼成することで、上記の金属元素を均一に含有する結晶性の優れた異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】Fe、Cr、Co、Ni、Al、Mg、Ca、Zn、V、Nb、Mo、Ti、Zr、Ga及びInからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含有させたリチウム・マンガン複合酸化物前駆体を加熱焼成することを特徴とする異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項2】該金属元素を含有させたリチウム・マンガン複合酸化物前駆体が(1)マンガン酸化物、酸と反応させたマンガン酸化物及びマンガン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種とリチウム化合物とを反応させてリチウム・マンガン複合酸化物前駆体を得る工程、

(2)リチウム・マンガン複合酸化物前駆体に該金属元素を含有させる工程により得られることを特徴とする請求項1記載の異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項3】該金属元素を含有させたリチウム・マンガン複合酸化物前駆体が(1)マンガン酸化物、酸と反応させたマンガン酸化物及びマンガン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種に該金属元素を含有させる工程、(2)リチウム化合物と反応させる工程により得られることを特徴とする請求項1記載の異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項4】請求項2記載の第2の工程において、リチウム・マンガン複合酸化物前駆体の存在下で、(a)Fe、Cr、Co、Ni、Al、Mg、Ca、Zn、V、Nb、Mo、Ti、Zr、Ga及びInからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む化合物及び(b)塩基性化合物とを反応させることにより、該金属元素を含有させることを特徴とする異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項5】請求項3記載の第1の工程において、マンガン酸化物、酸と反応させたマンガン酸化物及びマンガン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種の存在下で、(a)Fe、Cr、Co、Ni、Al、Mg、Ca、Zn、V、Nb、Mo、Ti、Zr、Ga及びInからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む化合物及び(b)塩基性化合物とを反応させることにより、該金属元素を含有させることを特徴とする異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項6】該金属元素が酸化物、水和酸化物、水酸化物の少なくとも1種として含有されることを特徴とする請求項4または5記載の異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項7】塩基性化合物がリチウム化合物であることを特徴とする請求項4または5記載の異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項8】マンガン酸化物が(1)マンガン化合物と塩基性化合物とを反応させてマンガン水酸化物を得る工程、(2)マンガン水酸化物を酸化させる工程により得

られることを特徴とする請求項2または3記載の異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項9】マンガン酸化物が(1)マンガン化合物と塩基性化合物とを反応させてマンガン水酸化物を得る工程、(2)マンガン水酸化物を酸化させてマンガン酸化物シードを得る工程、(3)マンガン酸化物シードの存在下で、マンガン化合物と塩基性化合物とを反応させながら酸化させてマンガン酸化物シードを粒子成長させる工程により得られることを特徴とする請求項2または3記載の異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項10】Fe、Cr、Co、Ni、Al、Mg、Ca、Zn、V、Nb、Mo、Ti、Zr、Ga及びInからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素をMとした時、原子比M/Mnで表して、異種金属元素を総量で0.01~0.4含有することを特徴とする請求項1記載の異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項11】0.1~50 μ mの平均粒子径を有することを特徴とする請求項10記載の異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項12】請求項1記載の異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物を正極活物質として用いることを特徴とするリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム電池の正極材料などに有用な化合物である異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物の製造方法、及びその製造方法で得られる異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物を用いてなるリチウム電池に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウム二次電池は高電圧で、充放電サイクル特性に優れ、且つ軽量、小型であるため、近年急速に普及してきており、特に4V級の高起電力のものが求められている。このようなリチウム二次電池としてコバルトまたはニッケルとリチウムとの複合酸化物を正極活物質として用いたものが知られているが、コバルトやニッケルは高価であり、また将来的な資源の枯渇が問題とされている。

【0003】マンガンとリチウムとの複合酸化物である化学式 $LiMn_2O_4$ などで表されるスピネル型の結晶構造を有するマンガン酸リチウムは、4V級のリチウム二次電池の正極活物質として有用であり、また原料となるマンガンが安価で資源的に豊富であるので、コバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムに替わるものとして有望である。

【0004】前記の化学式で表されるマンガン酸リチウムは化学量論組成であり、これを正極活物質として用いたリチウム電池は148mAh/gの理論容量を有す

る。しかし、このようなリチウム電池は二次電池として、特に50℃以上の高温下でのサイクル特性が悪く、充放電を繰り返すと電池容量が減少し、また正極の寿命も低下してしまうので、サイクル特性が優れたマンガン酸リチウムが求められている。

【0005】従来より、化学量論組成よりリチウムが多くなるようにマンガン酸化物とリチウム化合物を混合、焼成したり、あるいは酸素が多くなるように焼成条件を調整してサイクル特性を改良する方法が知られている。しかし、マンガン酸化物とリチウム化合物の反応性が悪いので、長時間の焼成や機械的な粉碎を何度も繰り返さなければ均質な組成となり難く、反応性を上げるために高温で焼成すると、酸素が脱離した格子欠陥の多いマンガン酸リチウムになる。また、加熱焼成工程で粒子間の不均一な焼結が起こるので、粒子の大きさや形状の制御が困難である。

【0006】異種の金属元素をマンガン酸リチウムの結晶中に固溶させたリチウム・マンガン複合酸化物にすることで、サイクル特性を改良する方法も知られており、特公平7-34368号公報にはマンガン酸化物、リチウム化合物及び第3成分として2価或いは3価の金属元素を含む化合物を混合し、加熱焼成する方法が開示されている。しかし、この方法も出発物質同士の反応性が悪いので、高温で長時間の加熱焼成を必要とし、結晶性や粒子間焼結の問題があり、加えて十分な量の金属元素をマンガン酸リチウム中に固溶できず、また局所的に不均一に固溶されるので、所望の性能が得られない。

【0007】特開平10-116615号公報には、マンガン酸リチウムに遷移金属化合物を沈析後、150℃以下で乾燥、脱水する方法が開示されている。この方法では遷移金属化合物をマンガン酸リチウムの表面に均一に存在させることができるものの、マンガン酸リチウムの結晶中に取り込まれないので、改良効果は不十分である。

【0008】

【発明が解決しようとする問題点】本発明は以上に述べた従来技術の問題点を克服し、リチウム電池に好適なサイクル特性が優れ、且つ充放電容量の高い異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物を工業的、経済的に有利に製造する方法を提供するものである。

【0009】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、リチウム・マンガン複合酸化物前駆体に前駆体のマンガンイオンまたはリチウムイオンと容易に置換される性質を有する特定の異種の金属元素を含有させ、これを加熱焼成すれば、常温下ばかりでなく高温下でもサイクル特性に優れ、且つ格子欠陥が少なく結晶性が優れた均一な組成の異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物を工業的、経済的に有利に製造できることを見出した。

【0010】すなわち本発明は、Fe、Cr、Co、Ni、Al、Mg、Ca、Zn、V、Nb、Mo、Ti、

Zr、Ga及びInからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含有させたリチウム・マンガン複合酸化物前駆体を加熱焼成することを特徴とする異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物の製造方法、及びその製造方法で得られる異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物を用いてなるリチウム電池に関する。

【0011】

【発明実施の形態】本発明では、先ずFe、Cr、Co、Ni、Al、Mg、Ca、Zn、V、Nb、Mo、Ti、Zr、Ga及びInからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含有させたリチウム・マンガン複合酸化物前駆体を生成させる。本発明でいうリチウム・マンガン複合酸化物前駆体とは、単なるマンガン酸化物とリチウム化合物の混合物ではなく、マンガン酸化物の結晶構造中にリチウムイオンが取り込まれたものであって、このような前駆体とマンガン酸リチウムとの混合物であってもよい。また、上記金属元素を含有させるとは、前駆体や後述のマンガン酸化物などの被含有物の内部または表面に金属元素または金属元素を含む化合物を存在させることをいう。

【0012】このような異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物前駆体を合成するには、マンガン酸化物、酸と反応させたマンガン酸化物またはマンガン酸の1種とリチウム化合物とを水などの媒液中で反応させ、リチウム・マンガン複合酸化物前駆体を生成し、この前駆体の表面に該金属元素を含む化合物を被着してもよい。あるいは、上記マンガン系出発物質の表面に該金属元素を含む化合物を被着するなどして含有させた後、リチウム化合物と水などの媒液中で反応させてもよい。さらに、リチウム・マンガン複合酸化物前駆体を金属元素を含む化合物と媒液中で反応させ、金属イオンを前駆体中に取り込ませてもよく、また、前駆体を合成する際に金属元素を含む化合物を媒液中に存在させて反応させ、金属イオンを前駆体中に取り込ませてもよく、特に制限はない。

【0013】マンガン酸化物、酸と反応させたマンガン酸化物及びマンガン酸からなる群から選ばれる少なくとも1種とリチウム化合物との媒液中での反応温度としては60～100℃、好ましくは70～100℃である。また、この反応が進み難い場合、オートクレーブなどの耐圧容器を用い、飽和水蒸気圧下、または加圧下で温度を100℃以上、好ましくは200℃以下、さらに好ましくは180℃以下で水熱処理を行ってもよい。空気、酸素、オゾン、過酸化水素水、ペルオキシ二硫酸塩などの酸化剤を供給してやれば、常圧下でこの反応を行っても反応がさらに進むので好ましい。

【0014】本発明で用いるリチウム化合物としては、水酸化リチウム、硝酸リチウム、炭酸リチウム、炭酸水素リチウム、塩化リチウム、硫酸リチウムなどが挙げられるが、中でも水酸化リチウムのような塩基性化合物が

反応性が優れているので好ましい。

【0015】酸と反応させたマンガン酸化物、または H_2MnO_4 や H_2MnO_3 （亜マンガン酸）などのマンガン酸はリチウム化合物や異種の金属元素との反応が容易であるので、本発明ではこれを用いることが好ましい。その理由は明確ではないがマンガン酸は水素イオンが活性を有し、他の陽イオンと交換され易いのではないかと推測される。また、酸と反応させたマンガン酸化物は、マンガン酸化物の結晶構造中のマンガンイオンの一部が水素イオンと置換され、置換された水素イオンが活性であるため、マンガン酸と同様に他の陽イオンとの交換性が高いのではないかと推測される。

【0016】マンガン酸化物と反応させる酸としては塩酸、硫酸、硝酸、フッ酸などの無機酸、酢酸、ギ酸などの有機酸など特に制限は無いが、無機酸がその効果が大きいので好ましく、硫酸、または塩酸であれば工業的に有利に実施できるのでさらに好ましい。添加する酸の濃度は0.05～1.0規定とするのが好ましく、酸の濃度が上記範囲より低いと必要添加量が多くなり、スラリー濃度も低下してしまうので、工業的でない。また、酸濃度が高いとマンガン酸化物が分解し易くなるので好ましくない。

【0017】マンガン酸化物または酸と反応させるマンガン酸化物としては、四酸化三マンガ、二酸化マンガ、三酸化二マンガ、一酸化マンガなどを用いることができ、水酸化マンガや含水酸化マンガを酸化してこれらのマンガン酸化物を合成してもよい。また、マンガン酸化物の結晶構造もスピネル型、ルチル型、酸化スカンジウム型など特に制限はない。しかし、目的とするリチウム・マンガ複合酸化物はスピネル型を主体とする結晶構造を有していれば、正極材料として電池特性が優れているので、マンガン酸化物もスピネル型のものを用いるのが好ましい。このようなマンガン酸化物として四酸化三マンガが挙げられる。

【0018】本発明においては、マンガン酸化物としてマンガ化合物と塩基性化合物とを水などの媒液中で反応させ、マンガ水酸化物を合成した後、これを酸化したものをを用いるのが、粒子径や粒度分布が均一であるので特に好ましい。さらに、このマンガ酸化物をシード（核晶、種結晶のこと以下シードという）として媒液中でマンガ酸化物を粒子成長させれば、大粒子径のものが合成でき、且つ粒子径や粒子形状の制御も容易であるのでより好ましい。マンガ化合物としては硫酸マンガ、塩化マンガ、硝酸マンガ、酢酸マンガ、炭酸マンガなどが、塩基性化合物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニアガス、アンモニア水などを用いることができる。

【0019】上記の方法でマンガ水酸化物、マンガ酸化物またはマンガ酸化物シードを合成する際、または後述のマンガ酸化物シードを粒子成長させる際に、

金属元素を含む化合物を存在させて、反応させ、マンガ酸化物に金属元素を含有させ、これとリチウム化合物とを媒液中で反応させると、本発明で用いる金属元素を含有させたリチウム・マンガ複合酸化物前駆体が得られる。また、金属元素を含む化合物を表面に被着したマンガ酸化物をシードとし、これを同様の方法で粒子成長させるか、あるいはマンガ酸化物シードを粒子成長後、金属元素を含む化合物を表面に被着させてからリチウム化合物と反応させて、金属元素を含有させたリチウム・マンガ複合酸化物前駆体を得てもよい。さらに、以上述べた方法で得られる金属元素を含有させたマンガ酸化物は、リチウム化合物との反応性を高めるため、予め酸と反応させてからリチウム化合物と反応させてもよい。

【0020】前記したマンガ酸化物をシードとして媒液中でマンガ酸化物を粒子成長させる製造方法、すなわちシード法によるマンガ酸化物の合成は、マンガ化合物と塩基性化合物とを媒液中で反応させてマンガ水酸化物を得る第1の工程、該マンガ水酸化物を酸化させてマンガ酸化物シードを得る第2の工程、該マンガ酸化物シードの存在下で、マンガ化合物と塩基性化合物とを媒液中で反応させながら酸化させてマンガ酸化物シードを粒子成長させる第3の工程により行うことができる。第1の工程において、マンガ化合物と塩基性化合物とを反応させて部分中和すると、マンガ酸化物シードを大きく成長させることができるので有利である。特に粒子径が大きいマンガ酸化物を得るには、部分中和後に媒液中に残存するマンガイオンの濃度を5～60 (g/l)、好ましくは10～40 (g/l) になるように部分中和する。

【0021】金属元素を含む化合物を含有させる場合には様々の手法が用いられ、リチウム・マンガ複合酸化物前駆体やマンガ酸化物などの被含有物と目的とするFe、Cr、Co、Ni、Al、Mg、Ca、Zn、V、Nb、Mo、Ti、Zr、Ga及びInからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む化合物とを乾式で混合するか、これらを媒液中で混合した後乾燥することもできる。あるいは、被含有物を水などの媒液中に懸濁させ、このスラリー中で上記の金属の塩と、塩基性化合物とを反応させ、被含有物の表面に難溶性の沈積層を形成させてもよい。この方法は金属元素を含む化合物が均一な層として被着され、歩留まりも良いばかりでなく、この段階で金属元素の一部が被含有物の内部に取り込まれ、加熱焼成工程での反応性を向上させるので好ましい。

【0022】例えば、水系スラリー中で被着処理を行うには、金属元素を含む水溶性の化合物またはその水溶液、あるいは難水溶性のものを酸性または塩基性化合物で溶解した溶液と、塩基性化合物とをスラリーに添加し反応させ、被含有物の表面に前記金属元素の酸化物、水

和酸化物、または水酸化物などの難溶性の沈積層として被着することができる。金属塩溶液と塩基性化合物の添加順序や、あるいはこれらを同時に添加するかは、反応条件によって適宜選択できるが、塩基性化合物により予めスラリー中のフリー水酸基濃度を、0.001~2.0 (モル/l)、好ましくは0.01~1.0 (モル/l) にし、金属化合物を添加して反応させることが望ましい。反応温度としては25~95℃、好ましくは25~75℃である。

【0023】金属化合物としては、これらの金属の硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、炭酸塩、塩化物、酸化物、水酸化物などを用いることができる。塩基性化合物に制限はなく、水酸化物や炭酸塩などアルカリ金属化合物や、アンモニア、炭酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウムなどのアンモニウム化合物を用いてもよい。アンモニウム化合物は焼成時に分解、揮散して残留しないが、特に水酸化リチウムのようなリチウム化合物を用いれば、最終生成物のリチウム・マンガン複合酸化物に残留しても不純物とはならないので好ましい。

【0024】以上のようにして得られた前記の特定の金属元素を含有させたりチウム・マンガン複合酸化物前駆体を加熱焼成して異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物を製造する。本発明ではリチウム・マンガン複合酸化物前駆体とこれらの金属元素との反応性がよく、加熱焼成により金属元素がマンガニオンまたはリチウムイオンと置換して容易に前駆体中に取り込まれるため、比較的低温度の焼成で均一な組成のものが得られるばかりでなく、比較的多量であっても金属元素をマンガニオンリチウムの結晶中に固溶させることができる。加熱焼成後の異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物は焼結や凝集状態に応じて、適宜粉碎または壊砕してもよい。

【0025】加熱焼成温度としては異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物前駆体の組成、粒度、焼成雰囲気などにより異なるが、異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物前駆体が異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物に相変化する温度以上であればよく、概ね400℃以上、好ましくは500℃以上で、焼結を防ぐために850℃以下で行うのが好ましく、500℃以上800℃以下とするのがさらに好ましい。焼成雰囲気は大気中など酸素含有雰囲気であれば特に制限はなく、酸素分圧は適宜設定できる。

【0026】本発明の方法で得られる異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物は、一般式 $Li_{1+x}M_yMn_{2-x-y}O_4$ で表される化合物であって、式中のx、yの値が $(1+x)/(2-x-y)$ で表して0.3~1.5の範囲が好ましい組成物あり、特に一般式 $LiMn_2O_4$ や、 $Li_{4/3}Mn_{5/3}O_4$ などて表されるスピネル型の結晶構造を有するものが好ましく、リチウム・マンガン複合酸化物の単一相であっても、リ

チウム・マンガン複合酸化物とマンガニオン酸化物の混合物であってもよい。

【0027】また、本発明により得られる異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物は、Fe、Cr、Co、Ni、Al、Mg、Ca、Zn、V、Nb、Mo、Ti、Zr、Ga及びInからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む。前述のように、これらの金属元素を含む化合物とリチウム・マンガン複合酸化物前駆体との反応性が優れているので、処理量が比較的多くても金属元素の大部分がマンガニオンリチウムの結晶中に固溶されているものと推測され、サイクル特性の、特に高温下での改良効果が高い。また、結晶性が優れ、組成も均一であるので、これを用いたリチウム電池は初期放電容量など諸電池特性が優れている。例えば、マンガニオン酸化物にこれらの金属元素を含む化合物を被着した後、リチウム化合物と混合し加熱焼成しても本発明のように均一な組成のものは得られない。

【0028】その含有量は前記の金属元素をMとした時、M/Mn原子比で表して、異種金属を総量で0.01~0.4含有する。この範囲より金属元素の含有量が少ないと所望の充放電サイクル特性が得られず、多いと充放電容量が低下してしまう。従って、充放電電位が3.5~4.5V程度の、いわゆる4V級のリチウム電池に用いるには金属元素含有量がM/Mn原子比で表して0.025~0.15であるのが好ましく、充放電電位が5V前後の5V級の場合は金属元素含有量がM/Mn原子比で表して0.1~0.4であるのが好ましい。

【0029】一般的に、充放電を繰り返すとリチウム電池の電池容量が低下するのは、充放電毎に正負極活物質からリチウムイオンが脱離、挿入され、格子結晶が収縮、膨張するのに伴い、結晶の崩壊が進むためであるといわれている。また、マンガニオンリチウムは通常3価と4価のマンガンを含んでおり、例えば化学量論組成のマンガニオンリチウムは3価と4価を同量含んでいる。この3価のマンガンは本来ヤーン・テラー効果と呼ばれる不安定性を有しており、3価のマンガンが多い程、結晶構造が不安定化し、崩壊が進みやすくなることも原因の一つであるといわれている。

【0030】前記の金属化合物が効果を示す理由については必ずしも明確ではないが、異種の金属元素が取り込まれた組成のリチウム・マンガン複合酸化物では結晶の格子定数が小さくなり、リチウムが脱離した結晶の格子定数に近接し、リチウムイオンの脱離、挿入による格子体積の変動幅が軽減されるためではないかと推測される。あるいは、本発明のような異種の金属元素を固溶させると、3価のマンガンと置換してその含有量を低下させ、ヤーン・テラー効果が軽減されるのではないかと推測される。

【0031】さらに、本発明により得られる異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物は粒度分布や粒子

形状が均一であり、格子欠陥が少なく結晶性が優れ、均質な組成である。特に前記したシード法により合成したマンガン酸化物を用いたものは、平均粒子径が0.1～50 μ mの大粒子の異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物である。粒子径が大きい異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物は充填性に優れ、正極活物質として成形体やペーストに多量に充填できるため、これを用いたリチウム電池はエネルギー密度が高い。また、これはマンガン酸化物の合成段階で所望の大粒子に成長させるので、加熱焼成により焼結させて粒子成長させる必要がないので均一な粒子となる。粒子径が上記範囲より小さいと所望の充填性が得られず、またこれを用いたリチウム電池のサイクル特性は悪く、大きいとリチウム電池に所望とする諸特性が得られない。尚、ここでいう平均粒子径はレーザー散乱法により測定したものである。

【0032】次に本発明は上記の異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物を正極活物質として用いてなるリチウム電池である。本発明でいうリチウム電池とは、負極にリチウム金属を用いた一次電池、及び負極にリチウム金属を用いた充電可能な二次電池、負極に炭素材料、スズ化合物、チタン酸リチウムなどを用いた充電可能なリチウムイオン二次電池のことをいう。本発明の異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物は格子欠陥が少なく結晶性が優れ、特定の異種の金属化合物を均一に含有しているので、これを特にリチウム二次電池の正極活物質として用ると、充放電時に結晶の崩壊が起こり難く、電池特性にも優れたものになる。さらに、スピネル型を主体とする結晶構造を有するものを用いると、2～3.5V程度の電位領域で充放電が可能な3V級や、それが3.5～4.5V程度である4V級、さらに5V前後である5V級の正極活物質が得られ、中でも4V級のものに有用である。

【0033】リチウム電池用正極は、コイン型電池用とする場合には、本発明のリチウム・マンガン複合酸化物粉体に、アセチレンブラックや、カーボン、グラファイト粉末などの炭素系導電剤や、ポリ四フッ化エチレン樹脂や、ポリビニリデンフルオライド樹脂などの結着剤を添加、混練し、成型して得ることができる。さらに、円筒型、あるいは角型電池用とする場合には、本発明のリチウム・マンガン複合酸化物粉体に、これらの添加物以外にN-メチルピロリドンなどの有機溶剤も添加し、混練してペースト状とし、アルミニウム箔のような金属集電体上に塗布し、乾燥して得ることができる。

【0034】リチウム電池の電解液には、電気化学的に安定な、すなわちリチウムイオン電池として作動する電位範囲より広い範囲で、酸化、還元されることのない極性有機溶媒に、リチウムイオンを溶解させたものを使用することができる。極性有機溶媒としては、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネート、ジエチルカーボ

ネート、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、 γ -ブチラクトンなどや、それらの混合液を用いることができる。リチウムイオン源となる溶質には、過塩素酸リチウムや六フッ化リン酸リチウム、四フッ化ホウ素酸リチウムなどを用いることができる。また電極間には多孔性のポリプロピレンフィルムやポリエチレンフィルムが、セパレータとして配置される。

【0035】電池の種類としては、ペレット状の正極と負極の間にセパレータを置き、ポリプロピレン製のガスケットのついた封口缶に圧着し、電解液を注入し、密閉したコイン型のものや、正極材料や負極材料を金属集電体上に塗布し、セパレータをはさんで巻き取り、ガスケットのついた電池缶に挿入し、電解液を注入し、封入した円筒型のものなどが挙げられる。また特に電気化学特性を測定することを目的とした三極式の電池もある。この電池は正極と負極以外に参照極も配置し、参照極に対して他の電極の電位をコントロールすることにより、各電極の電気化学的な特性を評価するものである。

【0036】異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物の正極材料としての性能については、負極に金属リチウム等を用いて二次電池を構成し、適当な電圧範囲を定電流で充放電することにより、その容量を測定することができる。また充放電を繰り返すことにより、容量の変化からそのサイクル特性の良否を判断することができる。

【0037】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

1. マンガン水酸化物の合成

8.37(モル/l)の水酸化ナトリウム溶液1.305(1)と、水0.883(1)をステンレス製の反応容器に仕込んだ。この中に窒素ガスを5(1/分)で吹き込みながら、硫酸マンガン($MnSO_4$ として88.06%含有)1.873kgを7.500kgの水に溶解した溶液を攪拌しながら急速に添加し70℃で中和した。その後、70℃で3時間熟成してマンガンの水酸化物を得た。中和後の溶液に残存するマンガンイオンの濃度は30(g/l)であった。

【0038】2. マンガン酸化物シードの合成

得られたマンガン水酸化物を含む溶液を攪拌しながら、空気を5(1/分)で吹き込み70℃の温度で酸化し、pHが6.4になった時点で酸化を終了させ、マンガン酸化物シードを得た。

【0039】3. マンガン酸化物シードの成長

上記のマンガン酸化物シードを含む溶液を70℃に保ち、硫酸マンガン($MnSO_4$ として88.06%含有)5.618kgを水21.28kgに溶解した水溶液を添加した後、攪拌下で空気/窒素=1/1の混合ガスを5(1/分)で吹き込みながら、8.37(モル/

1)の水酸化ナトリウム9.133(1)を64時間かけて添加し、中和、酸化させてマンガン酸化物シードを成長させた。pHが8.0になった時点で成長反応を終了し、濾過、水洗してマンガン酸化物を得た。

【0040】4. マンガン酸化物と酸との反応
マンガン酸化物(Mn換算2400g)を水に分散させたスラリーをステンレス製反応容器に仕込み60℃に昇温した。このスラリー中に1(モル/l)の硫酸6.99(1)を1時間かけて攪拌しながら添加し、その後2時間反応させてから濾過水洗して、酸と反応させたマンガン酸化物を得た。

【0041】5. リチウム・マンガン複合酸化物前駆体の合成

酸と反応させたマンガン酸化物(Mn換算500g)を水に分散させたスラリーに水酸化リチウム一水塩5.373モルを添加して溶解させた後、水を加えて1.11(1)にしガラス製反応容器に仕込んだ。空気を2(1/分)でこのスラリーに吹き込み、攪拌しながら90℃に昇温して10時間反応させた後、温度を60℃まで冷却し、リチウム・マンガン複合酸化物前駆体を含むスラリーを得た。上記スラリーを分取、濾過し、0.05(モル/l)の水酸化リチウム溶液で洗浄した後、乾燥した。(試料i)

【0042】6. クロム化合物の被着・含有
上記のスラリー1(1)を攪拌下で窒素を1(1/分)で吹き込みながら60℃に昇温し、4.5(モル/l)の水酸化リチウム水溶液0.273(1)を添加し、次いでCr換算で50(g/l)の濃度の塩化クロム水溶液0.426(1)を1時間かけて添加した後、5時間反応させた。反応後、冷却してから濾過し、0.05(モル/l)の水酸化リチウム水溶液で洗浄して、Crを含有するリチウム・マンガン複合酸化物前駆体を得た。

【0043】7. 異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物前駆体の焼成
Crを含有するリチウム・マンガン複合酸化物前駆体を110℃で12時間乾燥させた後、空気中で750℃で3時間加熱焼成してリチウム・マンガン複合酸化物を得た。

【0044】8. 異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物の粉砕

焼成後のリチウム・マンガン複合酸化物200gを小型フレットミル(吉田製作所製)で5分間粉砕した。(試料A) $[Li/(Mn+Cr)=0.525, Cr/Mn=0.05]$

【0045】実施例2

第5の工程における水酸化リチウム一水塩の添加量を5.500モル、第6の工程における塩化クロム水溶液の添加量を0.639(1)とした以外は実施例1と同様の方法で異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸

化物を得た。(試料B) $[Li/(Mn+Cr)=0.525, Cr/Mn=0.075]$ 尚、加熱焼成前のCr含有リチウム・マンガン複合酸化物を試料iiとする。

【0046】実施例3

第6の工程における塩化クロム水溶液に代えて、Fe換算で50(g/l)の濃度の硫酸鉄水溶液0.457

(1)を添加した以外は実施例1と同様の方法で異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物を得た。(試料C) $[Li/(Mn+Fe)=0.525, Fe/Mn=0.05]$

【0047】実施例4

1. リチウム・マンガン複合酸化物前駆体の合成

実施例1の第5の工程で得られた酸と反応させたマンガン酸化物(Mn換算450g)を水に分散させたスラリーに、水酸化リチウム一水塩4.959モルを添加して溶解させた後、水を加えて1(1)にしガラス製反応容器に仕込んだ。空気を2(1/分)でこのスラリーに吹き込み、攪拌しながら90℃に昇温して14時間反応させた後、温度を60℃まで冷却し、リチウム・マンガン複合酸化物前駆体を含むスラリーを得た。

【0048】2. クロム化合物の被着・含有

上記のスラリー1(1)を攪拌下で窒素を1(1/分)で吹き込みながら60℃に昇温し、4.5(モル/l)の水酸化リチウム水溶液0.236(1)と水0.138(1)を添加し、次いでCr換算で50(g/l)の濃度の塩化クロム水溶液0.426(1)を1時間かけて添加した後、3時間反応させた。反応後、冷却してから濾過し、0.05(モル/l)の水酸化リチウム水溶液で洗浄してCrを含有するリチウム・マンガン複合酸化物前駆体を得た。

【0049】3. 異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物前駆体の焼成

Crを含有するリチウム・マンガン複合酸化物前駆体を実施例1の第7の工程と同様に加熱焼成した後、試料20gを瑪瑙乳鉢で解砕し、本発明の異種金属元素含有するリチウムマンガン複合酸化物を得た。(試料D)

$[Li/(Mn+Cr)=0.54, Cr/Mn=0.05]$

【0050】実施例5

第2の工程において水の添加量を0.107(1)としたこと、及び塩化クロム水溶液に代えてFe換算で50(g/l)の濃度の硫酸鉄水溶液を0.458(1)を用いたこと以外は実施例4と同様にして本願の異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物を得た。(試料E) $[Li/(Mn+Fe)=0.54, Fe/Mn=0.05]$

【0051】実施例6

第1の工程において水酸化リチウム一水塩の添加量を5.063モルとしたこと、第2の工程において水酸化

リチウム水溶液水の添加量を0.454(1)としたこと、水を添加しなかったこと、及び塩化クロム水溶液に代えてFe換算で50(g/l)の濃度の硫酸鉄水溶液を0.823(1)用いたこと以外は実施例4と同様にして、本願の異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物を得た。(試料F) $[Li/(Mn+Fe)=0.53, Fe/Mn=0.09]$

【0052】実施例7

第1の工程において水酸化リチウム水塩の添加量を4.671モルとしたこと、第2の工程において水の添加量を0.673(1)としたこと、水酸化リチウム水溶液の添加量を0.0356(1)としたこと、及び塩化クロム水溶液に代えてFe換算で50(g/l)の濃度の硫酸鉄水溶液を0.0915(1)添加したこと以外は実施例4と同様に行い、異種金属元素含有リチウムマンガン複合酸化物を得た。(試料G) $[Li/(Mn+Fe)=0.535, Fe/Mn=0.01]$

【0053】実施例8

第2の工程において水の添加量を0.082(1)としたこと、及び塩化クロム水溶液の代わりにCo換算で50(g/l)の濃度の硫酸コバルト水溶液を0.483(1)用いたこと以外は実施例4と同様にして、本願の異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物を得た。(試料H) $[Li/(Mn+Co)=0.54, Co/Mn=0.05]$

【0054】実施例9

第2の工程において水の添加量を0.456(1)としたこと、水酸化リチウム水溶液の添加量を0.145(1)としたこと、及び塩化クロム水溶液の代わりにMg換算で50(g/l)の濃度の硫酸マグネシウム水溶液を0.199(1)用いたこと以外は実施例4と同様にして、本願の異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物を得た。(試料I) $[Li/(Mn+Mg)=0.54, Mg/Mn=0.05]$

【0055】比較例1

実施例1の第5の工程で得られたリチウム・マンガン複合酸化物前駆体を含むスラリーを濾過し、次いで0.1(モル/l)の水酸化リチウム溶液2(1)で洗浄した後、110℃12時間で乾燥した。乾燥物をさらに空気

中で750℃3時間加熱焼成後、実施例1と同様に小型フレットミルで粉砕し、マンガン酸リチウムを得た。

(試料J)

【0056】比較例2

二酸化マンガン40g、炭酸リチウム8.72g及び酸化鉄1.79gを乳鉢でよく混合した後、450℃で15時間仮焼した。冷却後乳鉢で混合し、更に800℃で15時間焼成した後、実施例4と同様に瑪瑙乳鉢で解砕して異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物を得た。(試料K) $[Li/(Mn+Fe)=0.525, Fe/Mn=0.05]$

【0057】評価1

実施例1～9、比較例1、2で得られた異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物及びマンガン酸リチウム(試料A～K)の比表面積を、比表面積測定装置(モノゾーブ：ユアサアイオニクス製)を用い、BET法にて測定した。

【0058】評価2

実施例1～9、比較例1、2で得られた異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物及びマンガン酸リチウム(試料A～K)の水性スラリーを十分に超音波分散し、レーザー光による透過率が $85 \pm 1\%$ になるように調製した後、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置(LA-90：堀場製作所製)を用い体積基準で平均粒子径測定した。

【0059】評価3

実施例1～9、比較例1、2で得られた異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物及びマンガン酸リチウム(試料A～K)それぞれ50gを100(ml)のメスシリンダーに入れ、100回タッピングしてタップ密度を測定した。

【0060】試料A～Kの比表面積、平均粒子径、タップ密度を表1に示す。本発明により得られたCr、Fe、Co及びMgを含有するリチウム・マンガン複合酸化物は、異種の金属元素を含有しないマンガン酸リチウムと同等の粉体物性を有していることがわかる。

【0061】

【表1】

	試料	比表面積 (m ² /g)	平均粒子径 (μm)	タップ密度 (g/cm ³)
実施例1	A	1.2	6.5	2.1
実施例2	B	1.3	5.9	2.0
実施例3	C	1.2	6.3	2.0
実施例4	D	1.4	6.6	2.0
実施例5	E	1.2	6.1	2.0
実施例6	F	1.3	6.4	2.0
実施例7	G	1.4	6.2	2.0
実施例8	H	1.1	6.0	2.0
実施例9	I	1.0	6.4	1.9
比較例1	J	1.1	6.2	2.0
比較例2	K	1.4	20.4	2.1

【0062】評価4

実施例1～9、比較例1、2で得られた異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物及びマンガン酸リチウム（試料A～K）を正極活物質とした場合のリチウム二次電池の充放電特性、及びサイクル特性を評価した。電池の形態や測定条件について説明する。

【0063】上記各試料と、導電剤としてのグラファイト粉末、及び結着剤としてのポリ四フッ化エチレン樹脂を重量比で70：24：6で混合し、乳鉢で練り合わせ、直径10mmの円形に成型してベレット状とした。ベレットの重量は40mgであった。このベレットに直径10mmの円形に切り出した金属チタン製のメッシュを重ね合わせ、14.7MPaでプレスして正極とした。

【0064】この正極を120℃4時間真空乾燥した後、露点-70℃以下のグローブボックス中で、密閉化可能なコイン型評価用セルに組み込んだ。評価用セルには、材質がステンレス（SUS316）製で、外径20mm、高さ1.6mmのものをを用いた。負極には厚み0.5mmの金属リチウムを直径14mmの円形に成形したものを用いた。非水電解液として、1モル／リットルとなる濃度でLiPF₆を溶解したエチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶液（体積比で1：2に混合）を用いた。

【0065】正極は評価用セルの下部缶に置き、その上

にセパレーターとして多孔性ポリプロピレンフィルムを置いて、その上から非水電解液をスポイドで7滴滴下した。さらにその上に負極をのせ、ポリプロピレン製のガasketのついた上部缶を被せて外周縁部をかして密封した。尚、厚みを調整するため、必要に応じてセパレーターの上下に親水化処理したポリプロピレン製不織布を置いた。

【0066】作製したコイン型評価用セルを、専用の電池ホルダーにセットし、5kgの荷重をかけた状態で電池特性を測定した。充放電容量の測定は、電圧範囲を4.3Vから3.5Vに、充放電電流を0.84mA（約3サイクル／日）に設定して、定電流で行った。25℃で2回目のサイクルに測定した数値を初期充放電特性とした。サイクル特性の測定は25℃と50℃で行い、それぞれの容量維持率％{(30回目の放電容量／5回目の放電容量)×100}で表した。

【0067】試料A～Kの初期充放電特性、サイクル特性を表2に示す。また、試料B、Jの充放電特性を図1及び2に示す。本発明により得られたCr、Fe、Co及びMgを含有するリチウム・マンガン複合酸化物は、初期充放電特性が異種の金属元素を含有しない従来のマンガン酸リチウムと同等で、特に高温下でのサイクル特性が優れていることがわかる。

【0068】

【表2】

	試料	初期充放電特性			容量維持率	
		充電	放電	効率	(%)	
		(mAh/g)	(mAh/g)	(%)	25℃	50℃
実施例1	A	108.4	107.2	98.9	96.0	95.2
実施例2	B	103.5	102.3	98.9	97.3	98.2
実施例3	C	112.1	110.9	98.9	92.9	89.8
実施例4	D	105.1	104.2	99.1	97.9	97.5
実施例5	E	111.2	110.5	99.3	98.5	97.6
実施例6	F	100.8	100.7	99.9	98.5	98.0
実施例7	G	121.9	120.1	98.5	96.3	93.4
実施例8	H	108.3	106.9	98.7	98.2	95.5
実施例9	I	108.1	107.1	99.1	98.7	95.2
比較例1	J	112.6	111.0	98.6	90.8	77.7
比較例2	K	111.5	110.9	99.4	92.3	89.5

【0069】評価5

実施例で得られたリチウム・マンガン複合酸化物前駆体、加熱焼成前のCr含有リチウム・マンガン複合酸化物前駆体、Cr含有リチウム・マンガン複合酸化物及びマンガン酸リチウム（試料i、ii、A、B、J）について粉末X線回折分析を行った。なお、X線源としては、CuK α 1線を用いた。試料A、B、Jについては、面指数(hkl)=(311)、(222)、(400)、(331)、(333)、(440)、(531)面の面間隔dを回折ピーク角度より求め、それぞれ下式を用い格子定数aを、平均値として算出した。結果を表3に示す。試料A、Bの格子定数は試料Jよりも小さくなっており、またCrの含有量の多い試料Bは含有量の少ない試料Aよりも格子定数が小さくなっていることからCrが均一に固溶していることがわかる。

$$a = d \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

【0070】試料i、ii、B、JのX線回折チャートをそれぞれ図3～6に示す。試料iはMn₃O₄に類似した回折パターンであるが、18～19°でのピークの分離が認められる。高角側はLiとの反応生成物に起因するピークであり、前駆体が生成していることがわかる。試料iiには試料iよりさらに18～19°の高角側のピーク強度が増加し、32.5°、44.5°付近のピーク強度も増加するなど、前駆体にCrを被着した段階で、反応が進んでいると推測される。試料A、Bの回折パターンは、LiMn₂O₄と同じパターンのスピネル型に帰属できるピークのみが観察される。従って、試料Bは結晶構造中のCrが均一に固溶して単一相にな

っていることがわかる。

【0071】

【表3】

	試料	格子定数 (nm)
実施例1	A	0.8232
実施例2	B	0.8224
比較例1	J	0.8240

【0072】

【発明の効果】本発明は、リチウム・マンガン複合酸化物前駆体にFe、Cr、Co、Ni、Al、Mg、Ca、Zn、V、Nb、Mo、Ti、Zr、Ga及びInからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属化元素を含有させ、これ加熱焼成することで、上記の金属元素を均一に含有する結晶性の優れた異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物を製造する方法である。本発明により得られた異種金属元素含有リチウム・マンガン複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム電池は、特に常温および高温でのサイクル特性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は試料Bの充放電特性である。

【図2】図2は試料Jの充放電特性である。

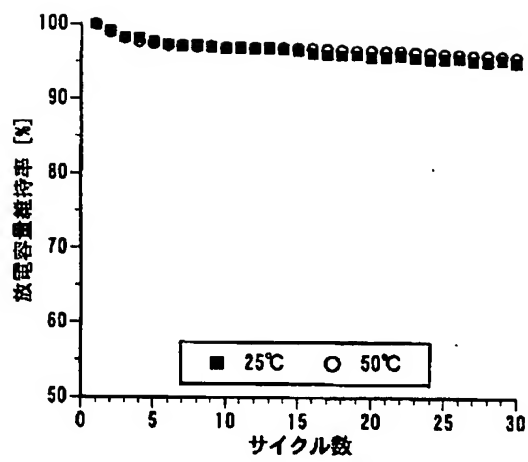
【図3】図3は試料iのX線回折チャートである。

【図4】図4は試料iiのX線回折チャートである。

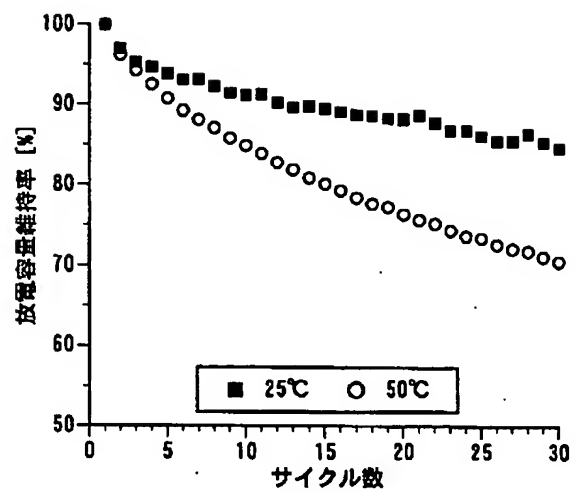
【図5】図5は試料BのX線回折チャートである。

【図6】図6は試料JのX線回折チャートである。

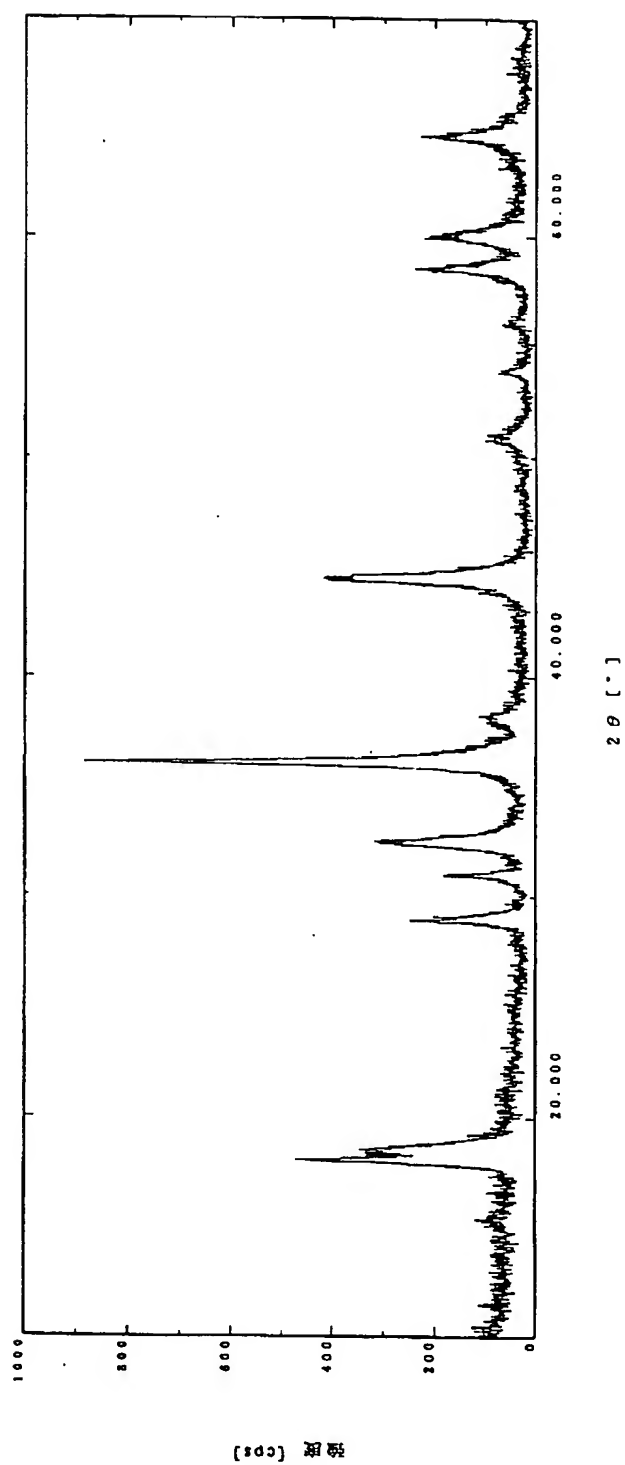
【図1】



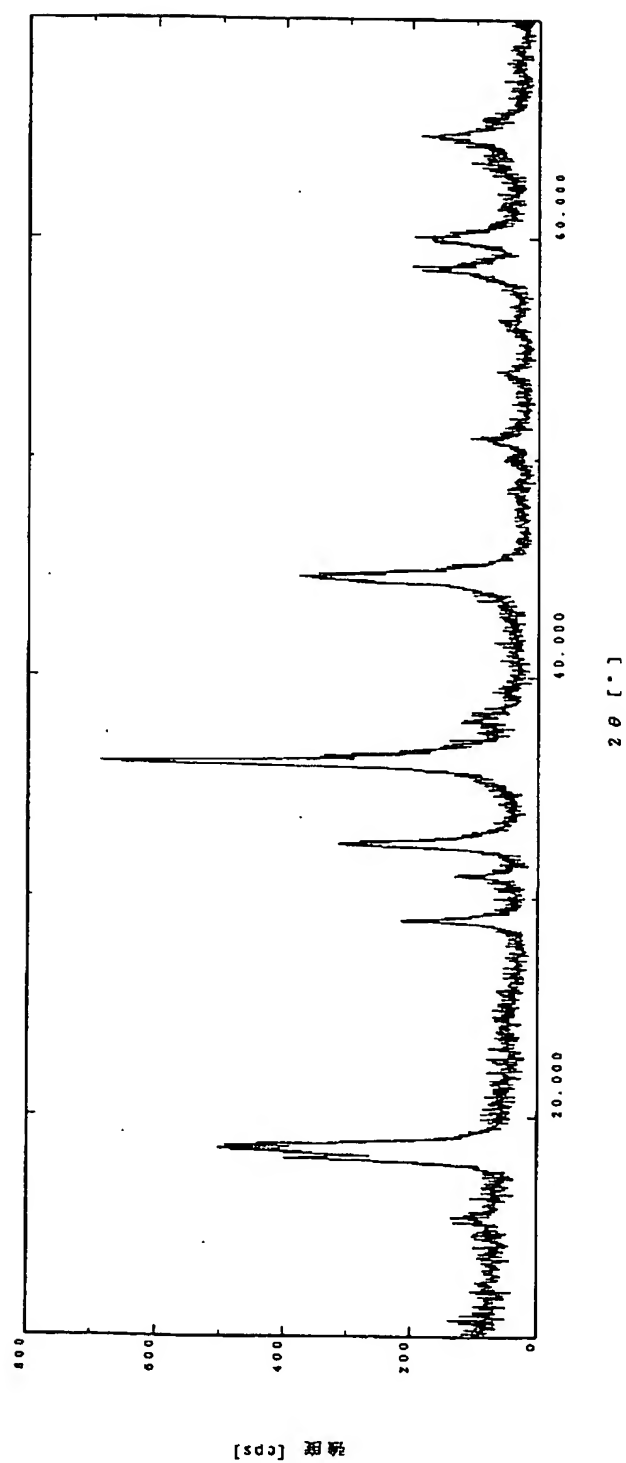
【図2】



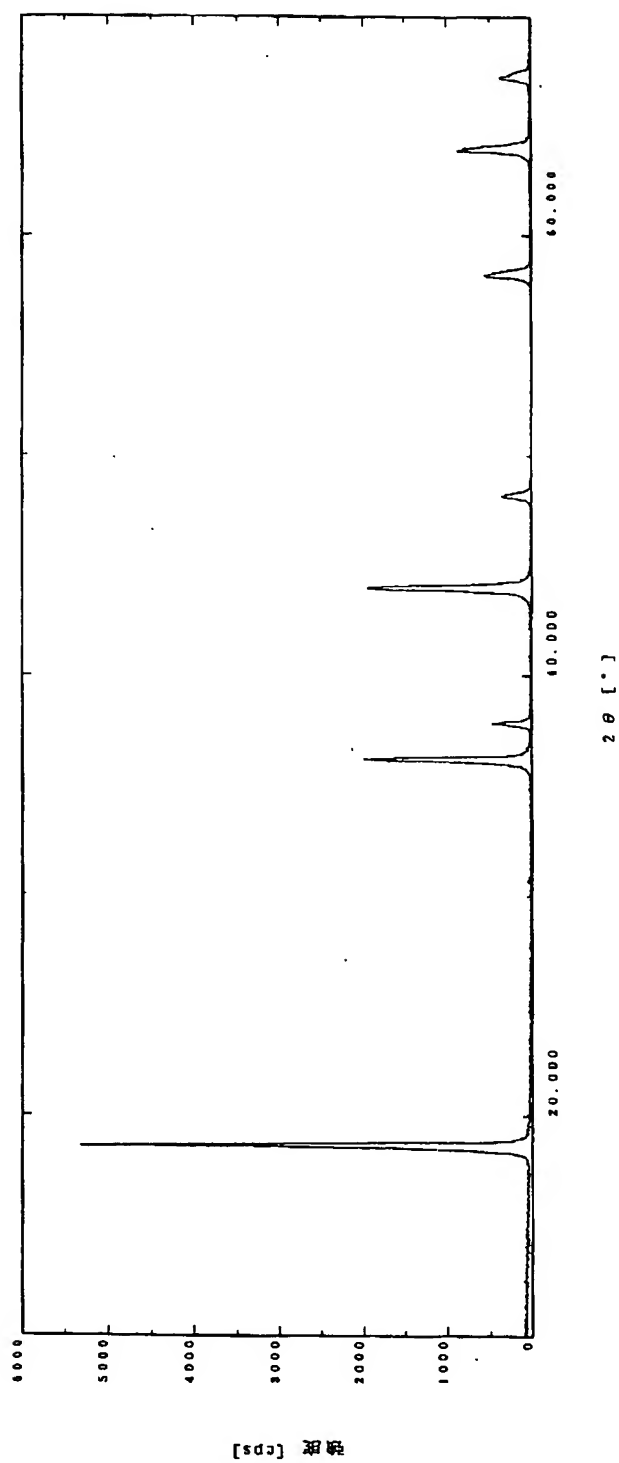
【図3】



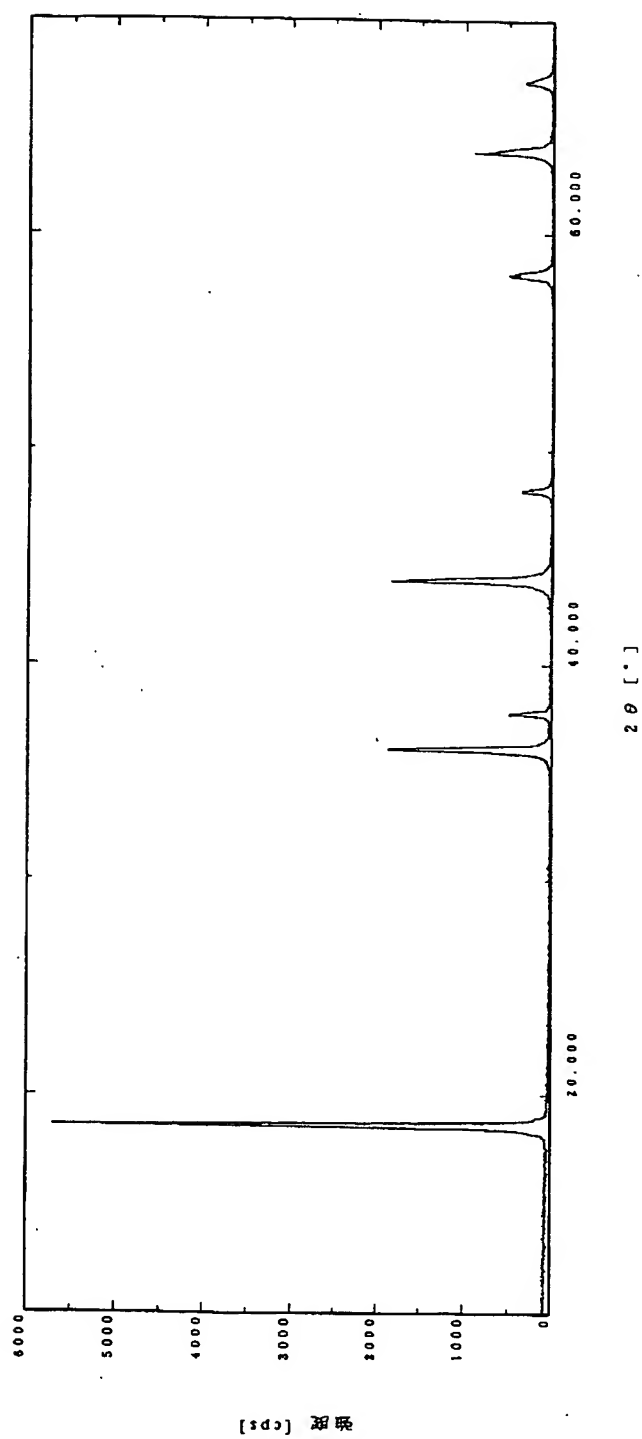
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

キーワード (参考)

// H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

Fターム(参考) 4G002 AA06 AB01 AE05

4G048 AA04 AA05 AB05 AC06 AE05

5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL02 AL03

AL06 AL12 AM03 AM04 AM05

AM07 CJ02 CJ14 CJ28 HJ02

HJ05

5H050 AA07 AA08 BA16 BA17 CA09

CB02 CB03 CB07 CB12 DA02

GA02 GA15 GA27 HA02 HA05